Zur Kenntnis des komplexchemischen Verhaltens von Zink- und Cadmiumboranat und zur Darstellung von Salzen höherer Borwasserstoffe

Ludwig P. Winter

1962

Zur Kenntnis des komplexchemischen Verhaltens von Zink- und Cadmiumboranat und zur Darstellung von Salzen höherer Borwasserstoffe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Ludwig P. Winter

aus

München

1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 11. 62

Satz und Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

MEINEN LIEBEN ELTERN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546824_0029

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 1.Mai 1959 bis 1.November 1961 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. Dr.-rer.nat.h.c. Egon Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

möchte ich für seine grosszügige Unterstützung und hilfsbereite Förderung der Arbeit aufs herzlichste danken.

Herrn Priv.Doz. Dr.rer.nat. Heinrich Nöth

bin ich für seine vielen praktischen Hinweise und für die vortreffliche Einführung in die Chemie der Borwasserstoff-Verbindungen zu grösstem Dank verpflichtet.

Inhaltsübersicht

Seite

A. Aufgabenstellung 1

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Darstellung von Boranaten und Polyboranaten 5

1. Boranate 5

2. Polyboranate 6

II. Darstellung von Zinkboranat 8

1. Versuche zur Darstellung von Zinkboranat durch doppelte Umsetzung 8

a) Umsetzung von Zinkchlorid mit Lithiumboranat 8

b) Umsetzung von Zinkchlorid und Zinkbromid mit Natriumboranat 9

c) Umsetzung von Zinkbromid mit Kaliumboranat 10

α) in Äther 11

β) in Tetrahydrofuran - Äther 11

2. Darstellung von Zinkboranat durch Umsetzung von Zink-alkoxiden mit Diboran 12

a) Darstellung nach O.KLEJNOT 12

b) Darstellung von reinem Zinkboranat in Lösung 12

c) Darstellung von Zinkboranat-mono-ätherat 13

d) Darstellung von Zinkboranat-di-tetrahydrofuranat 14

III. Reaktionen des Zinkboranats 16

1. Darstellung von Aminaten des Zinkboranats 16

a) Zinkboranat-di-pyridinat 17

b) Zinkboranat-bis-trimethylaminat 17

c) Zinkboranat-tetrakis-monomethylaminat 18

d) Zinkboranat-tetra-ammoniakat 18

e) Zinkboranat-tri-hydrazinat 19

f) Die IR-Spektren der Zinkboranat-aminate 19

2. Darstellung von Vergleichsaminaten der Zinkhalogenide 21

a) Zinkjodid-aminate 22

b) Zinkbromid-aminate 22

c) Zinkchlorid-aminate 23

3. Darstellung von Vergleichsätheraten der Zinkhalogenide gegenüber den Zinkhalogeniden 23

Seite

a) Diäthylätherate 23
b) Tetrahydrofuranate 23
4. Diskussion der Ergebnisse 24
5. Darstellung von Boranato-zinkaten 27
a) Darstellung von $Na[Zn(BH_4)_3]$ 27
b) Darstellung von $K_2[Zn_3(BH_4)_8]$ 28
c) Darstellung von $Ba[Zn_3(BH_4)_8]$ 29
d) IR-Spektren der Alkali-boranato-zinkate 29

IV. Elektrochemische Untersuchungen an Zinkboranat und Boranato-Zinkaten 31
1. Elektrische Leitfähigkeit von Zinkboranat und Boranato-zinkaten in Tetrahydrofuran 32
a) Elektrische Leitfähigkeit von Zinkboranat 32
b) Elektrische Leitfähigkeit von $Li[Zn(BH_4)_3]$ und $Li_2[Zn(BH_4)_4]$ 34
2. Messung von Überführungszahlen 36
a) Allgemeines zur Methode der Bestimmung von Überführungszahlen 37
α) Definition der Überführungszahl 37
β) Anomale Überführungszahlen 38
γ) Methoden zur Messung der Überführungszahlen 39
b) Überführungsversuche an $Li_2[Zn(BH_4)_4]$ 40
c) Überführungsversuche an Zinkboranat 41
3. Diskussion der Ergebnisse 43

V. Darstellung und Reaktionen von Cadmiumboranat 45
1. Versuche zur Darstellung von Cadmiumboranat durch doppelte Umsetzung 45
a) Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat 46
α) Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 2 46
β) Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 4 46
b) Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Natriumboranat im Molverhältnis 1 : 4 46
c) Umsetzung von Cadmiumbromid mit Natriumboranat und Kaliumboranat 47
d) Umsetzung von Cadmiumjodid mit Lithiumboranat 47
e) Umsetzung von Cadmiumjodid mit Natriumboranat und Kaliumboranat 48

Seite

2. Darstellung von Cadmiumboranat durch Umsetzung von Dimethyl-cadmium und von Cadmium-methoxid mit Diboran . 49

a) Darstellung aus Dimethyl-cadmium und Diboran 49

b) Darstellung aus Cadmium-methoxid und Diboran 49

c) Cadmiumboranat-mono-tetrahydrofuranat 51

d) Das IR-Spektrum von Cadmiumboranat-mono-tetrahydrofuranat 52

3. Reaktionen von Cadmiumboranat 53

a) Darstellung von Cadmiumboranat-tri-pyridinat 53

b) Darstellung von Cadmiumboranat-hexa-ammoniakat..... 54

4. Darstellung von Vergleichskomplexen der Cadmiumhalogenide 54

a) Cadmiumjodid-tri-tetrahydrofuranat 54

b) Cadmiumjodid-mono-tetrahydrofuranat 55

c) Cadmiumjodid-tri-pyridinat..... 55

d) Cadmiumjodid-hexa-ammoniakat 55

e) Zusammenfassung 55

VI. Elektrochemische Untersuchungen an Cadmiumboranat..... 56

1. Leitfähigkeitstitrationen 56

a) Leitfähigkeitstitration von Cadmiumboranat mit Lithiumboranat 57

b) Leitfähigkeitstitration von Cadmiumboranat mit Natriumboranat 58

2. Bestimmung der Wanderungsrichtung von Cadmium in $Na[Cd(BH_4)_3]$ 59

3. Verdünnungsfunktion einer reinen Cadmiumboranatlösung in Tetrahydrofuran 60

4. Vergleich und Ausblick 61

VII. Darstellung von Salzen höherer Borwasserstoffe 61

1. Darstellung von Natrium-tirboranat-8 62

2. Reaktionen von Natrium-triboranat-8 64

a) Doppelte Umsetzungen 64

α) Umsetzung von NaB_3H_8 mit Lithiumjodid 64

β) Umsetzung von NaB_3H_8 mit Berylliumchlorid 64

γ) Umsetzung von NaB_3H_8 mit Borchlorid und Aluminiumchlorid..... 65

$\alpha\alpha$) Borchlorid 65

$\beta\beta$) Aluminiumchlorid 65

Seite

δ) Umsetzung von NaB_3H_8 mit Hydrazinium(1+)- und (2+)-Salzen 67

ε) Umsetzung von NaB_3H_8 mit Kupfer(I)-chlorid 67

ξ) Umsetzung von NaB_3H_8 mit Zinkbromid 68

3. Verdrängungsreaktionen 69

a) Reaktion von Lithiumboranat mit Triboran-7 70

b) Reaktion von Natrium-triboranat-8 mit Dekaboran-14 70

4. Salze des Dekaborans 71

a) Das Lithium-bis-(dekaboryl)-alanat $Li[H_2Al(B_{10}H_{13})_2]$ 72

b) Ausblick 73

C. Beschreibung der Versuche

I. Komplexchemische Reaktionen des Zinkboranats (Kationen-Komplexe) 75

1. Darstellung von Zinkboranat-aminaten 75

a) Darstellung von Addukten des Zinkboranats mit Pyridin, Trimethylamin, Monomethylamin und Ammoniak 75

b) Darstellung von Zinkboranat-tri-hydrazinat 75

Versuch 1: Umsetzung von Hydrazin mit Zinkboranat in Äther 75

II. Verhalten verschiedener Amine und Äther gegenüber den Zinkhalogeniden 76

1. Aminate des Zinkchlorids 76

Versuch 2: Darstellung von Zinkchlorid-di-pyridinat 76

Versuch 3: Darstellung von Zinkchlorid-bis-trimethylaminat 77

Versuch 4: Darstellung von Zinkchlorid-tris-mono-methylaminat 77

Versuch 5: Darstellung von Zinkchlorid-hexa-ammoniakat 78

2. Di-äthyl-ätherate der Zinkhalogenide 78

Versuch 6: Darstellung von Zinkchlorid-mono-ätherat ... 78

Versuch 7: Darstellung von Zinkbromid-mono-ätherat ... 79

Versuch 8: Darstellung von Zinkjodid-mono-ätherat 79

3. Tetrahydrofuranate der Zinkhalogenide 80

Versuch 9: Darstellung von Zinkjodid-di-tetrahydrofuranat 80

Versuch 10: Darstellung von Zinkbromid-di-tetrahydro-furanat 80

Versuch 11: Darstellung von Zinkchlorid-di-tetrahydro-furanat 81

Seite

III. Komplexchemische Reaktionen des Zinkboranats (Anionen-Komplexe) 81

1. Darstellung von Boranato-zinkaten 81

a) Darstellung von Natrium-tri-boranato-zinkat 81

Versuch 12: Umsetzung von Natriumboranat mit Zinkboranat in Äther 81

b) Darstellung von Kalium-zink-boranat 82

Versuch 13: Umsetzung von Kaliumboranat mit Zinkboranat in Äther 82

Versuch 14: Umsetzung von Kaliumboranat mit Zinkboranat in Tetrahydrofuran 83

Versuch 15: Umsetzung von Kalium-trimethoxo-zinkat mit Diboran in Äther 84

c) Darstellung von Barium-zink-boranat 85

Versuch 16: Umsetzung von Bariumboranat mit Zinkboranat in Äther-Tetrahydrofuran 85

IV. Elektrochemische Untersuchungen an Zinkboranat und Boranato-zinkaten 86

1. Elektrische Leitfähigkeit von Zinkboranat in Tetrahydrofuran . 86

Versuch 17: Verdünnungsfunktion einer reinen Zinkboranatlösung in Tetrahydrofuran 86

2. Elektrische Leitfähigkeit von Boranato-zinkaten in Tetrahydrofuran 90

Versuch 18: Verdünnungsfunktion einer $Li[Zn(BH_4)_3]$-Lösung in Tetrahydrofuran 90

Versuch 19: Verdünnungsfunktion einer $Li_2[Zn(BH_4)_4]$-Lösung in Tetrahydrofuran 91

3. Bestimmung von Überführungszahlen 92

a) Allgemeine experimentelle Hinweise 92

b) Schwierigkeiten bei der Messung der HITTORFschen Überführungszahl bei Anwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel 95

c) Beschreibung der Apparatur zur Bestimmung der Überführungszahl nach HITTORF 96

d) Durchführung der Bestimmung 97

e) Eichung der Apparatur zur Bestimmung der Überführungszahlen nach HITTORF 101

f) Bestimmung der Wanderungsrichtung von Zink in Boranato-zinkaten 102

Versuch 20: Bestimmung der Wanderungsrichtung von Zink-Ionen in einer Lösung von $Zn(BH_4)_2$: $LiBH_4$ = 1 : 2 in THF unter Einwirkung eines elektrischen Kraftfeldes 102

Seite

δ) Umsetzung von NaB_3H_8 mit Hydrazinium(1+)- und (2+)-Salzen 67

ε) Umsetzung von NaB_3H_8 mit Kupfer(I)-chlorid 67

ξ) Umsetzung von NaB_3H_8 mit Zinkbromid 68

3. Verdrängungsreaktionen 69

a) Reaktion von Lithiumboranat mit Triboran-7 70

b) Reaktion von Natrium-triboranat-8 mit Dekaboran-14 70

4. Salze des Dekaborans 71

a) Das Lithium-bis-(dekaboryl)-alanat $Li[H_2Al(B_{10}H_{13})_2]$ 72

b) Ausblick 73

C. Beschreibung der Versuche

I. Komplexchemische Reaktionen des Zinkboranats (Kationen-Komplexe) 75

1. Darstellung von Zinkboranat-aminaten 75

a) Darstellung von Addukten des Zinkboranats mit Pyridin, Trimethylamin, Monomethylamin und Ammoniak 75

b) Darstellung von Zinkboranat-tri-hydrazinat 75

Versuch 1: Umsetzung von Hydrazin mit Zinkboranat in Äther 75

II. Verhalten verschiedener Amine und Äther gegenüber den Zinkhalogeniden 76

1. Aminate des Zinkchlorids 76

Versuch 2: Darstellung von Zinkchlorid-di-pyridinat 76

Versuch 3: Darstellung von Zinkchlorid-bis-trimethylaminat 77

Versuch 4: Darstellung von Zinkchlorid-tris-mono-methylaminat 77

Versuch 5: Darstellung von Zinkchlorid-hexa-ammoniakat 78

2. Di-äthyl-ätherate der Zinkhalogenide 78

Versuch 6: Darstellung von Zinkchlorid-mono-ätherat ... 78

Versuch 7: Darstellung von Zinkbromid-mono-ätherat ... 79

Versuch 8: Darstellung von Zinkjodid-mono-ätherat 79

3. Tetrahydrofuranate der Zinkhalogenide 80

Versuch 9: Darstellung von Zinkjodid-di-tetrahydrofuranat 80

Versuch 10: Darstellung von Zinkbromid-di-tetrahydro-furanat 80

Versuch 11: Darstellung von Zinkchlorid-di-tetrahydro-furanat 81

Seite

III. Komplexchemische Reaktionen des Zinkboranats (Anionen-Komplexe) 81

1. Darstellung von Boranato-zinkaten 81

a) Darstellung von Natrium-tri-boranato-zinkat 81

Versuch 12: Umsetzung von Natriumboranat mit Zinkboranat in Äther 81

b) Darstellung von Kalium-zink-boranat 82

Versuch 13: Umsetzung von Kaliumboranat mit Zinkboranat in Äther 82

Versuch 14: Umsetzung von Kaliumboranat mit Zinkboranat in Tetrahydrofuran 83

Versuch 15: Umsetzung von Kalium-trimethoxo-zinkat mit Diboran in Äther 84

c) Darstellung von Barium-zink-boranat 85

Versuch 16: Umsetzung von Bariumboranat mit Zinkboranat in Äther-Tetrahydrofuran 85

IV. Elektrochemische Untersuchungen an Zinkboranat und Boranato-zinkaten 86

1. Elektrische Leitfähigkeit von Zinkboranat in Tetrahydrofuran . 86

Versuch 17: Verdünnungsfunktion einer reinen Zinkboranatlösung in Tetrahydrofuran 86

2. Elektrische Leitfähigkeit von Boranato-zinkaten in Tetrahydrofuran 90

Versuch 18: Verdünnungsfunktion einer $Li[Zn(BH_4)_3]$-Lösung in Tetrahydrofuran 90

Versuch 19: Verdünnungsfunktion einer $Li_2[Zn(BH_4)_4]$-Lösung in Tetrahydrofuran 91

3. Bestimmung von Überführungszahlen 92

a) Allgemeine experimentelle Hinweise 92

b) Schwierigkeiten bei der Messung der HITTORFschen Überführungszahl bei Anwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel 95

c) Beschreibung der Apparatur zur Bestimmung der Überführungszahl nach HITTORF 96

d) Durchführung der Bestimmung 97

e) Eichung der Apparatur zur Bestimmung der Überführungszahlen nach HITTORF 101

f) Bestimmung der Wanderungsrichtung von Zink in Boranato-zinkaten 102

Versuch 20: Bestimmung der Wanderungsrichtung von Zink-Ionen in einer Lösung von $Zn(BH_4)_2$: $LiBH_4$ = 1 : 2 in THF unter Einwirkung eines elektrischen Kraftfeldes 102

Seite

Versuch 21: Bestimmung der Wanderungsrichtung von Zink-Ionen in Lösungen von $Zn(BH_4)_2$: $LiBH_4$ = 1 : 2 in THF unter Einwirkung eines elektrischen Feldes 103

Versuch 22: Nachweis von Zinkat-Anionen durch Bestimmung des Wanderungssinns von Zink in "Zinkboranat"-Lösungen nach O.KLEJNOT . . . 104

g) Bestimmung der Überführungszahl an reinen Zinkboranatlösungen in Tetrahydrofuran bei verschiedenen Konzentrationen 105

Versuch 23: Messung der Überführungszahl nach HITTORF von halogen- und komplexfreien Zinkboranatlösungen in Tetrahydrofuran bei 18°C 105

V. Darstellung von Cadmiumboranat durch doppelte Umsetzung 107

1. Reaktionen von Cadmiumchlorid mit Alkaliboranaten 107

a) Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat 107

Versuch 24: Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat in Äther, Molverhältnis 1 : 2 107

Versuch 25: Darstellung von Lithium-boranato-cadmiat durch Reaktion von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat in Äther. Molverhältnis 1 : 4 . . . 107

b) Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Natriumboranat 108

Versuch 26: Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Natriumboranat im Molverhältnis 1 : 4 in Tetrahydrofuran 108

Versuch 27: Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Natriumboranat im Molverhältnis 1 : 3 in Tetrahydrofuran 109

2. Umsetzung von Cadmiumjodid mit Lithiumboranat 110

Versuch 28: Konduktometrische Titration von Cadmiumjodid mit Lithiumboranat in Tetrahydrofuran 110

VI. Reaktion von Cadmiumalkyl und von Cadmium-methoxid mit Diboran 111

1. Di-methyl-cadmium und Diboran 111

Versuch 29: Darstellung von Di-methyl-cadmium 111

Versuch 30: Darstellung von Cadmiumboranat durch Reaktion von Di-methyl-cadmium mit Diboran in Äther 112

2. Cadmium-methoxid und Diboran 113

Versuch 31: Darstellung von Cadmium-methoxid 113

Versuch 32: Darstellung von Cadmiumboranat 114

Versuch 33: Wiederholung des Versuches 32 unter veränderten Versuchsbedingungen 115

Seite

VII. Reaktionen von Cadmiumboranat 115

1. Tetrahydrofuranate von Cadmiumboranat 115

Versuch 34: Darstellung von Cadmiumboranat-mono-tetrahydrofuranat 115

2. Aminate von Cadmiumboranat 117

Versuch 35: Darstellung von Cadmiumboranat-tripyridinat 117

Versuch 36: Darstellung von Cadmiumboranat-hexaammoniakat 118

VIII. Verhalten verschiedener Amine und Äther gegenüber Cadmiumjodid 118

1. Tetrahydrofuranate von Cadmiumjodid 118

Versuch 37: Darstellung von Cadmiumjodid-tri-tetrahydrofuranat 118

Versuch 38: Darstellung von Cadmiumjodid-mono-tetrahydrofuranat 119

2. Aminate von Cadmiumjodid 120

Versuch 39: Umsetzung von Cadmiumjodid mit Pyridin in Tetrahydrofuran 120

Versuch 40: Darstellung von Cadmiumjodid-hexaammoniakat bzw. von -tetra-ammoniakat 120

IX. Elektrochemische Untersuchungen an Cadmiumboranat 121

1. Leitfähigkeitstitrationen 121

Versuch 41: Konduktometrische Titration von Cadmiumboranat mit Lithiumboranat in Äther . 121

Versuch 42: Konduktometrische Titration von Cadmiumboranat mit Lithiumboranat in Äther 122

Versuch 43: Konduktometrische Titration von Cadmiumboranat mit Natriumboranat in Diglykoldimethyläther 123

2. Überführungsversuche an Boranato-cadmiaten 124

Versuch 44: Bestimmung der Wanderungsrichtung von Cadmium in einer $Na[Cd(BH_4)_3]$-Lösung 124

3. Verdünnungsfunktionen 125

Versuch 45: Verdünnungsfunktion von Cadmiumboranat in Tetrahydrofuran 125

Versuch 46: Verdünnungsfunktion von Cadmiumboranat in Tetrahydrofuran 128

Seite

X. Darstellung von Salzen höherer Borwasserstoffe 130

1. Versuche zur Darstellung von Natrium- bzw. Kalium-triboranat durch Reaktion von Alkalimetallen mit Diboran 130

a) Natrium und Diboran 130

Versuch 47: Umsetzung von Natrium mit Diboran in Tetrahydrofuran 130

b) Kalium und Diboran 131

Versuch 48: Umsetzung von Kalium mit Diboran in Tetrahydrofuran 131

2. Darstellung von Natrium-triboranat-8 durch Reaktion von Natriumamalgam mit Diboran in Tetrahydrofuran 132

Versuch 49: Darstellung von Natrium-triboranat-8 132

Versuch 49a: Bestimmung des THF-Gehaltes von NaB_3H_8 . . 137

3. Reaktionen von Natrium-triboranat-8 138

Versuch 50: Umsetzung von Lithiumjodid mit Natrium-triboranat in Äther 138

Versuch 51: Umsetzung von Natrium-triboranat mit Berylliumchlorid in Äther 139

Versuch 52: Umsetzung von Natrium-triboranat mit Aluminiumchlorid in Äther 139

Versuch 53: Konduktometrische Titration von Aluminium-chlorid mit Natrium-triboranat in Äther 140

Versuch 54: Umsetzung von Natrium-triboranat mit Hydrazinium(1+)- und Hydrazinium(2+)-Salzen 141

Versuch 55: Umsetzung von Natrium-triboranat mit CuCl in Äther 141

Versuch 56: Konduktometrische Titration von Zinkbromid mit Natrium-triboranat in Äther 142

Versuch 56a: Umsetzung von Natrium-triboranat mit Zinkbromid in Äther 143

4. Verdrängungsreaktionen 143

Versuch 57: Umsetzung von Lithiumboranat mit einer Triboranlösung in Äther 143

Versuch 58: Umsetzung von Dekaboran mit Natrium-triboranat in Äther 143

5. Reaktionen von Dekaboran 144

a) Reinigung und Bestimmung von Dekaboran-14 144

b) Reaktionen von Dekaboran 145

Versuch 59: Umsetzung von Lithiumhydrid mit Dekaboran in Äther 145

Seite

Versuch 60: Umsetzung von Natriumhydrid mit Dekaboran in Äther 146

Versuch 61: Umsetzung von Lithiumboranat mit Dekaboran in Äther 146

Versuch 62: Umsetzung von Dekaboran mit Lithiumalanat in Äther 147

D. Zusammenfassung 149

E. Literaturübersicht 152

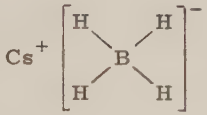
Verzeichnis der Abbildungen zur Dissertation Ludwig P.Winter

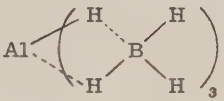
Abbildung		Seite
1)	Verdünnungsfunktion einer reinen Zinkboranatlösung in Tetrahydrofuran	33
2)	Verdünnungsfunktion einer $Li[Zn(BH_4)_3]$-Lösung in Tetrahydrofuran	34
3)	Verdünnungsfunktion einer $Li_2[Zn(BH_4)_4]$-Lösung in Tetrahydrofuran	35
4)	Überführungszahl des Boranatanions n_A in Abhängigkeit von der Konzentration	42
5)	Konduktometrische Titration von Cadmiumjodid mit Lithiumboranat in THF	48
6)	Konduktometrische Titration von Cadmiumboranat mit Lithiumboranat in Äther	57
7)	Konduktometrische Titration von Cadmiumboranat mit Natriumboranat in Diglym	59
8)	Verdünnungsfunktion einer Cadmiumboranatlösung in Tetrahydrofuran	60
9)	Konduktometrische Titration von Aluminiumchlorid mit Natrium-triboranat in Äther	66
10)	Konduktometrische Titration von Zinkbromid mit Natrium-triboranat in Äther	69
11)	Versuchsanordnung zur Darstellung von Metallboranaten oder komplexen Metallboranaten	84
12)	Leitfähigkeitszelle nach KOHLRAUSCH für schlecht leitende Elektrolytlösungen	87
13)	Apparatur zur Bestimmung der Überführungszahl nach W.HITTORF	98
14)	Versuchsanordnung zur Messung der Überführungszahl nach HITTORF	100

A. Aufgabenstellung

Im Verlauf der letzten 10 Jahre wurden durch die Arbeiten von E.WIBERG und Mitarbeitern einerseits und H.I.SCHLESINGER und Mitarbeitern andererseits eine grosse Anzahl von Boranaten dargestellt, so dass es heute möglich ist, ein Periodensystem der Boranate aufzustellen.

Die Boranatgruppe kann an das Metallatom ionogen - ($CsBH_4$) - oder kovalent - $Al(BH_4)_3$ - gebunden sein. Die kovalente Bindung der Boranatgruppe an das Metallatom kommt durch Dreizentrenbindungen (oder Wasserstoffresonanzbrückenbindungen) zustande:





Je geringer der Elektronegativitätsunterschied zwischen dem Metallatom und dem Boratom und je kleiner der Radius des Metallatoms ist, desto grösser wird der kovalente Bindungsanteil in den Boranaten. So nimmt er in der Reihe

$$NaBH_4, \quad LiBH_4, \quad Mg(BH_4)_2, \quad Be(BH_4)_2, \quad Al(BH_4)_3$$

von links nach rechts zu. Die Bindungsverhältnisse in den Boranaten sind allerdings noch ungenügend erforscht, denn die Strukturuntersuchungen beschränken sich bisher auf die Alkaliboranate, das Beryllium- und das Aluminiumboranat.

Die neueren präparativen Ergebnisse zeigen, dass eine grosse Zahl von Boranaten (z.B. die Boranate der Elemente Be, Al, Ni, Fe, Mn, Ti, V, Zn, Cd, La) koordinativ ungesättigt sind und mit geeigneten nucleophilen Partnern unter Komplexbildung reagieren:

$$[MX_m][BH_4]_n \xleftarrow[\text{I}]{+\,m\,X} \boxed{M(BH_4)_n} \xrightarrow[\text{II}]{+\,m\,X^-} [M(BH_4)_nX_m]^{m^-} \qquad (1)$$

So lagert Zinkboranat (M = Zn, n = 2) Tetrahydrofuran (X = THF) zu der Verbindung $Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,THF$ an, oder Natriumboranat ($X^- = BH_4^-$) zu $Na[Zn(BH_4)_3]$. Die Reaktionen wurden von H.NÖTH [1] als Komplexbildungsreaktionen im Sinne von Gleichung (1) gedeutet. Die Verbindung $Na[Zn(BH_4)_3]$ ist dabei ein Vertreter der als Tripelhydride zu bezeichnenden Stoffklasse, da sie sich aus drei Grundhydriden aufbaut: $NaH \cdot ZnH_2 \cdot 3\,BH_3$.

Ein eindeutiger Beweis für die angenommene Komplexbildung des konduktometrisch nachgewiesenen und präparativ isolierten Komplexes war jedoch noch nicht erbracht. Deshalb sollte durch Überführungsversuche an einem Alkalizinkboranat die Komplexbildung im Sinne von Gleichung (1)/II nachgewiesen werden. Gleichzeitig sollte mit dieser Methode auch das Verhalten von Zinkboranat untersucht werden, vor allem in Hinblick auf eine eventuelle Autokomplexbildung.

Da sich das Boranat-Ion in vieler Hinsicht wie ein Halogenid-Anion verhält, sollte weiterhin eine vergleichende Untersuchung des Verhaltens von Zinkhalogeniden und Zinkboranat gegenüber einer Reihe von Komplexbildnern, insbesondere Aminen zeigen, ob diese Annahme auch bei den Zinkverbindungen gültig ist. Wie aus der Literatur zu ersehen ist, zeigt Zink alle Koordinationszahlen von 2 bis 6, wobei die Koordinationszahl 2 für einfache Amine, soweit sie überhaupt bekannt sind, bevorzugt scheint (Koordinationszahl = 4, wenn man die Halogen-Ionen mitberücksichtigt).

Analoge Überlegungen und Fragen treffen auch für das Cadmiumboranat ($M = Cd$, $n = 2$) zu, dessen komplexchemisches Verhalten untersucht und mit dem des Zinkboranats verglichen werden sollte.

Voraussetzung für elektrochemische Untersuchungen an Metallboranaten ist, dass diese sehr rein sind. Diese Reinheitsforderung war bisher nicht oder nur ungenügend erfüllt.

Cadmiumboranat wurde z.B. bislang durch doppelte Umsetzung von Cadmiumhalogenid mit Lithiumboranat [2] oder durch Einwirkung von Diboran auf ein Gemisch von Natriumchlorid und Cadmium-methoxid [3]

$$CdCl_2 + 2\,NaOMe \longrightarrow Cd(OMe)_2 + 2\,NaCl \qquad (2)$$

dargestellt. Das zuerst genannte Verfahren liefert halogenidhaltiges, das zweite führt zu OMe- oder $NaBH_4$-haltigem Cadmiumboranat.

Wir mussten deshalb versuchen, das Verfahren zur Darstellung von Cadmiumboranat, wenn man es rein und komplexfrei gewinnen will, zu verbessern. Wie schon in der Diplomarbeit L.P.WINTER [4] am Beispiel des Zinkboranats gezeigt, bot sich ein Weg zur Darstellung von Cadmiumboranat durch Reaktion von Cadmium-methoxid mit Diboran an. Das Cadmium-methoxid darf allerdings nicht durch doppelte Umsetzung dargestellt werden, sondern durch Reaktion von Dimethyl-cadmium mit Methanol.

B. Beschreibung der Ergebnisse

Wenn reines Cadmiumboranat auf diesem Wege dargestellt wird, so müsste es möglich sein, analog dem Zinkboranat Komplexbildungsreaktionen durchzuführen. Gleichung (1) müsste also auch für Cadmiumboranat gültig sein; das heisst, es könnten sowohl Ätherate und Aminate nach (1)/I wie Boranato-cadmiate nach (1)/II dargestellt werden. Durch Überführungsversuche sollte dann auch die Wanderungsrichtung des Cadmiums in Lösungen von Boranato-cadmiaten ermittelt werden und somit die Formulierung als komplexe Ionen sichergestellt werden. Dies sollte in gleichem Sinne auch durch konduktometrische Titration gelingen.

Es sollte auch hier untersucht werden, ob man beim Cadmium die Boranatgruppe mit den Halogeniden vergleichen kann.

In neuerer Zeit sind durch die Arbeiten von W.V.HOUGH [5] G.W.SCHAEFFER [6], M.F.HAWTHORNE [7], R.W.PARRY [8], G.KODAMA [9] und anderen Salze von höheren Borwasserstoffen dargestellt worden. In dieser Arbeit sollte daher schliesslich noch versucht werden, ob man Salze von Triboran und Dekaboran gewinnen kann.

Die Natrium-Diboran-Reaktion - erstmals von A.STOCK [10] beschrieben und erst in neuerer Zeit von W.V.HOUGH et al. [5] nachgearbeitet - sollte vereinfacht und so verbessert werden, dass man bequem grössere Mengen von Natriumtriboranat darstellen kann. Doppelte Umsetzungen mit verschiedenen Metallhalogeniden müssten dann zu weiteren Metall-triboranaten führen. Handelt es sich bei diesen Metallen um Komplexbildner wie Aluminium oder Zink, so lässt sich die Bildung von Komplexen wieder durch konduktometrische Titration verfolgen.

Amerikanische Forscher [11] fanden, dass Dekaboran eine starke Säure ist. Von dieser Tatsache ausgehend versuchten wir Alkalihydride und Alkaliboranate mit Dekaboran mit dem Ziele umzusetzen, Salze des Dekaborans zu erhalten. Desgleichen wurde Dekaboran auch mit Lithiumalanat umgesetzt.

Die hier aufgezeichneten Möglichkeiten konnten, wie die vorliegende Arbeit zeigt, alle realisiert werden.

I. Darstellung von Boranaten und Polyboranaten

1. Boranate

Metallboranate lassen sich nach einem der folgenden allgemeinen Darstellungsverfahren gewinnen:

a) durch doppelte Umsetzung

$$n\,MBH_4 + M'A_n \longrightarrow n\,MA + M'(BH_4)_n\,,^{+)} \qquad (3)$$

b) durch Reaktion von Diboran mit geeigneten Metallverbindungen. Das "Anion" der Metallverbindung muss dabei einen elektrophilen Angriff der Boran-Komponente BH_3 des Diborans $(BH_3)_2$ ermöglichen.
Im einfachsten Falle ist dieses Anion ein Hydrid-Anion:

$$2\,MH_n + n\,(BH_3)_2 \longrightarrow 2\,M(H\cdot BH_3)_n. \qquad (4)$$

In allen anderen Fällen muss das Anion ein freies Elektronenpaar besitzen und eine genügend starke LEWIS-Base sein. Als Anionen für diese Reaktion kommen im wesentlichen in Frage: OR', SR', NR'_2, R' (Alkyl und Aryl).
Die Reaktion lässt sich durch folgende, allgemeine Gleichung beschreiben:

$$3\,MA_n + 2n\,(BH_3)_2 \longrightarrow 3\,M(BH_4)_n + n\,BA_3, \qquad (5)$$

c) durch Verdrängung des Komplexpartners X in Borankomplexen $X\cdot BH_3$ durch Hydrid:

$$MH_n + n\,X\cdot BH_3 \longrightarrow M(H\cdot BH_3)_n + n\,X \qquad (6)$$

(X = Amin, Äther, Dialkylsulfid).
Dieser Reaktionstyp schliesst sich eng an die Reaktion (4) an, da bei salzartigen Metallhydriden eine Umsetzung nur in Gegenwart eines Lösungsvermittlers (Äther), der die Wasserstoffbrückenbindung des Diborans sprengt:

$$(BH_3)_2 + 2\,X \longrightarrow 2\,X\cdot BH_3 \qquad (7)$$

und das Metall-Ion solvatisiert, vonstatten geht.

+) M = Metall, A = Anion.

d) durch Reduktion geeigneter Borverbindungen BA_3 oder ihrer Komplexe $BA_3 \cdot X$ mit Metallhydrid:

$$4\ MH_n + n\ BA_3 \longrightarrow M(BH_4)_n + 3\ MA_n \quad (8)$$

$$4\ MH_n + n\ BA_3 \cdot X \longrightarrow M(BH_4)_n + 3\ MA_n + n\ X \quad (9)$$

(A = F', Cl', Br', OR', SR', 1/2 O'', R')
(X = Äther, Amin).

Weitere Darstellungsverfahren [12] für Metallboranate, wie z.B. die der alkalischen Hydrolyse von Boriden, seien wegen ihrer geringen Anwendungsbreite hier nicht berücksichtigt.

Wegen der geringen thermischen Stabilität des Zink- und Cadmiumboranats und der Eigenschaften der gebildeten Nebenprodukte sind nicht alle der aufgeführten allgemeinen Darstellungsmethoden zur Gewinnung dieser Verbindungen geeignet. Für die in den Punkten c) und d) angeführten Verfahren benötigt man als Ausgangsmaterial ZnH_2 oder CdH_2, die in reiner Form nur schwer zugänglich sind. Ausserdem besteht bei Verwendung der Metallhalogenide MX_2 oder deren Komplexen als Ausgangsmaterial die Tendenz zur Bildung von unerwünschten, gemischten Metallboranaten, z.B.

$$MX_2 + M(BH_4)_2 \longrightarrow 2\ [XM(BH_4)]. \quad (10)$$

Gleiches ist auch bei den Alkoxiden zu erwarten. Somit beschränken sich die zur Darstellung des Zink- oder Cadmiumboranats geeigneten Methoden auf die unter a) und b) angeführten allgemeinen Fälle.

2. Polyboranate

Für Polyboranate sind allgemeine Darstellungsverfahren noch unbekannt. Die Darstellungsmöglichkeiten, die bis heute in der Literatur beschrieben worden sind, seien hier angeführt.

a) Triboranate $B_3H_8^-$

Salze mit dem Anion $B_3H_8^-$ lassen sich darstellen:

α) durch Reaktion von Natriumboranat mit Triboran-Äther [13]

$$Na[BH_4] + B_3H_7 \cdot OR_2 \longrightarrow Na[B_3H_8] + 0.5\ (BH_3)_2 \quad (11)$$

β) durch Reaktion von Natriumboranat mit Tetraboran [14] (unsymmetrische Spaltung !)

$$Na[BH_4] + B_4H_{10} \longrightarrow Na[B_3H_8] + (BH_3)_2 \qquad (12)$$

γ) durch Abbau von Dekaboran mit nucleophilen Partnern wie Diäthylsulfid, Methanol und Tetramethylammoniumhydroxid [15]

$$B_{10}H_{14} + 2\ Ät_2S \longrightarrow (Ät_2S)_2B_{10}H_{12} + H_2 \qquad (13)$$

$$[Ät_2S]_2B_{10}H_{12} + 3\ MeOH \longrightarrow Ät_2SB_9H_{13} + H_2 + B(OMe)_3 + Ät_2S \qquad (14)$$

$$Ät_2SB_9H_{13} + Me_4NOH \longrightarrow [Me_4N]B_9H_{12} + H_2O + Ät_2S \qquad (15)$$

$$[Me_4N]B_9H_{12} + 18\ MeOH \longrightarrow [Me_4N]B_3H_8 + 11\ H_2 + 6\ B(OMe)_3 \qquad (16)$$

δ) durch Reaktion von Natriumamalgam mit Diboran in Äther [5]

$$2\ Na + B_2H_6 \longrightarrow Na_2B_2H_6 \qquad (17)$$

$$Na_2B_2H_6 + B_2H_6 \longrightarrow 2\ NaB_2H_6 \qquad (18)$$

$$2\ NaB_2H_6 \longrightarrow NaB_3H_8 + NaBH_4 \qquad (19)$$

$$2\ Na + 2\ B_2H_6 \longrightarrow NaB_3H_8 + NaBH_4 \qquad (20)$$

Auf diese Reaktion wird auf Seite 62 näher eingegangen.

b) Nonaboranate $B_9H_{12}^-$

Die Salze mit dem Nonaboranat-Anion $B_9H_{12}^-$, die sich von dem unbekannten Boran B_9H_{11} ableiten, erhält man beim partiellen Abbau des Dekaborans; z.B.: $Me_4N[B_9H_{12}]$ oder $[Ät_2SH][B_9H_{12}]$. Über die Eigenschaften dieser Salze ist noch wenig bekannt.

c) Dekaboranate

Alkalisalze von Dekaboran beschreibt erstmals G.W.SCHAEFFER [6]. Die Reaktion beruht auf der Tatsache, dass Dekaboran als starke Säure erkannt worden ist [6,11]:

$$B_{10}H_{14} + NaOH \longrightarrow Na[B_{10}H_{13}] + H_2O. \qquad (21)$$

In vorliegender Arbeit werden Salze von Dekaboran beschrieben, die durch Reaktion von Alkalihydriden oder Alkaliboranaten mit Dekaboran gebildet wurden:

$$LiH + B_{10}H_{14} \longrightarrow Li[B_{10}H_{13}] + H_2 \quad (22)$$

$$NaH + B_{10}H_{14} \longrightarrow Na[B_{10}H_{13}] + H_2 \quad (23)$$

$$LiBH_4 + B_{10}H_{14} \longrightarrow Li[B_{10}H_{13}] + H_2 + 0.5\,(BH_3)_2 \quad (24)$$

Unabhängig von uns haben amerikanische Forscher [16] die Reaktionen von Natriumhydrid und Natriumboranat mit Dekaboran durchgeführt. Weiterhin wurden von B.SIEGEL [17] Grignardverbindungen von Dekaboranat erhalten.

II. Darstellung von Zinkboranat

1. Versuche zur Darstellung von Zinkboranat durch doppelte Umsetzung

Viele anorganische Verbindungen werden durch doppelte Umsetzung in Lösungen dargestellt, wobei eines der Reaktionsprodukte als schwerlöslicher Niederschlag anfallen soll. Dieser Reaktionstyp lässt sich zur Darstellung von Metallboranaten in wässrigen und nichtwässrigen Systemen heranziehen.

a) Umsetzung von Zinkchlorid mit Lithiumboranat

Das Zinkboranat wurde von E.WIBERG und W.HENLE [2] aus Lithiumboranat und Zinkchlorid in Äther bei Raumtemperatur gewonnen:

$$2\,LiBH_4 + ZnCl_2 \longrightarrow 2\,LiCl + Zn(BH_4)_2. \quad (25)$$

Die Reaktion verläuft jedoch wesentlich komplexer als es Gl. (25) wiedergibt. so fällt bei der Umsetzung zunächst nur die Hälfte der nach Gl. (25) zu erwartenden Lithiumchloridmenge aus, entsprechend einer Reaktion nach

$$2\,LiBH_4 + ZnCl_2 \longrightarrow LiCl + Li[ZnCl(BH_4)_2]. \quad (26)$$

Durch Entfernen des Lösungsmittels zerfällt der Komplex $Li[ZnCl(BH_4)_2]$ teilweise in die Komponenten Lithiumchlorid und Zinkboranat

$$Li[ZnCl(BH_4)_2] \longrightarrow LiCl + Zn(BH_4)_2, \quad (27)$$

und das gebildete Zinkboranat ist mit Äther vom ätherunlöslichen Lithiumchlorid abzutrennen.

Nach den Untersuchungen von E.WIBERG und O.KLEJNOT [18] einerseits, und H.NÖTH [1] andererseits, ist die Reaktion (27) als Gleichgewichtsreaktion aufzufassen, da Zinkboranat Lithiumchlorid in Gegenwart von Äther löst:

$$Li[ZnCl(BH_4)_2] \rightleftharpoons LiCl + Zn(BH_4)_2. \qquad (28)$$

Je nach den Versuchsbedingungen liegt das Gleichgewicht der Reaktion auf der Seite des Komplexes (Stehenlassen von Zinkboranat über festem Lithiumchlorid, hohe Zinkboranatkonzentration) oder auf der rechten Seite (laufende Entfernung des sich abscheidenden Lithiumchlorids, Arbeiten in verdünnter Lösung).

Setzt man in die Reaktion nach Gleichung (25) 3 bzw. 4 Mol Lithiumboranat auf 1 Mol Zinkchlorid ein, so erhält man nach H.NÖTH [1] chloridfreie Lösungen. Wie sowohl durch konduktometrische Titration, als auch durch präparative Untersuchungen gezeigt wurde, entstehen dabei jedoch Zinkboranatkomplexe, und kein freies Zinkboranat. Die Reaktionen werden durch die Gleichungen

$$3\ LiBH_4 + ZnCl_2 \longrightarrow Li[Zn(BH_4)_3] + 2\ LiCl \qquad (29)$$

$$4\ LiBH_4 + ZnCl_2 \longrightarrow Li_2[Zn(BH_4)_4] + 2\ LiCl \qquad (30)$$

wiedergegeben.

Aus dem bekannten Versuchsmaterial kann man schliessen, dass die Umsetzung von Zinkchlorid mit Lithiumboranat zur Darstellung reinen Zinkboranats, wegen der Vielzahl der Konkurrenzreaktionen in diesem System, nicht geeignet ist.

b) Umsetzung von Zinkchlorid und Zinkbromid mit Natriumboranat

Auch bei der Umsetzung von Natriumboranat mit Zinkchlorid oder -bromid finden sich, wie eigene Untersuchungen [4] ergaben, ähnliche Verhältnisse.

Setzt man 2 Mol Natriumboranat mit 1 Mol Zinkchlorid in Gegenwart von Äther um, so entsteht z.B. nach einstündiger Reaktion bei Siedetemperatur eine Lösung, die auf Grund der Chlorid-, Zink- und Bor-Analysen, das erwähnte Chlorzinkboranat enthält. Das Verhältnis Cl:Zn:B variiert jedoch stark (in Abhängigkeit von Zeit, Konzentration und Molverhältnis), weshalb schlecht reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Die Umsetzung eignet sich somit nicht zur Darstellung von Zinkboranat (vgl. Diplomarbeit [+]), Versuch 1).

Auch bei Verwendung eines Natriumboranat-Überschusses bleibt die Reaktionslösung lange Zeit chloridhaltig. Erst nach 12stündiger Umsetzung war die Lösung chloridfrei. Sie enthielt jedoch kein Zinkboranat, sondern Natrium-triboranato-zinkat (vgl. Diplomarbeit, Versuch 2):

[+]) Diplomarbeit L.P. WINTER [4], Universität München 1959.

$$3\,NaBH_4 + ZnCl_2 \longrightarrow Na[Zn(BH_4)_3] + 2\,NaCl. \qquad (31)$$

Auch bei einer Umsetzung von Zinkbromid mit Natriumboranat im Molverhältnis 1:2 erhält man nach zweistündigem Kochen eine Lösung, die noch Bromid enthält. Als Lösungsmittel wurde ein Äther-Tetrahydrofuran-Gemisch (1:1) verwendet. Auf Grund der Verhältnisanalyse kann man auf einen Komplex der Zusammensetzung $Na[ZnBr_2(BH_4)]$ schliessen (vgl. Diplomarbeit, Versuch 3).

Bei Anwesenheit eines grossen $NaBH_4$-Überschusses hingegen wird die Lösung nach 12stündiger Reaktionszeit bromidfrei. In nahezu quantitativer Ausbeute bildet sich wiederum das Natrium-tri-boranato-zinkat, in Analogie zu Gleichung (31) (Diplomarbeit, Versuch 4).

Diese mehr informativen Versuche zeigen, dass es bei Anwendung stöchiometrischer Mengen Natriumboranat und Zinkhalogenid in Äther oder Äther-THF-Gemischen nicht gelingt, komplexfreies Zinkboranat darzustellen. Da das Verhalten der Zinkhalogenide gegenüber dem entstehenden Natriumhalogenid in Äther oder Äther-THF-Gemischen unbekannt ist, lässt sich über den Reaktionsverlauf und eventuelle Reaktionshemmungen wenig aussagen. Es ist jedoch anzunehmen, dass während der Reaktion auch Alkali-zink-halogenide $NaX \cdot n\,ZnX_2$ (X = Cl, Br) entstehen, die wesentlich langsamer mit dem in Äther oder THF unlöslichen $NaBH_4$ reagieren als die freien Zinkhalogenide +).

Die Darstellung von Zinkboranat durch doppelte Umsetzung in Äther ist, wenn überhaupt möglich, als wenig attraktiv zu bezeichnen.

c) Umsetzung von Zinkbromid mit Kaliumboranat

Eine unter Komplexbildung ablaufende Reaktion kann neben der Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck) auch dadurch beeinflusst werden, dass man das Kation, das Anion oder auch das Lösungsmittel variiert und auf diese Weise die Komplexbildung teilweise oder völlig unterdrückt. Die bei der Bildung von Tri-boranato-zinkat gemäss

$$Zn^{++} + 3\,BH_4^- \longrightarrow [Zn(BH_4)_3]^- \qquad (32)$$

freiwerdende Energie ist, wenn man die Reaktion in einem gegebenen Lösungsmittel betrachtet, in dem der gebildete Komplex in Lösung bleibt, zunächst unabhängig vom anwesenden Kation. Der Einfluss des betreffenden Kations auf die

+) Diese liegen in Lösung solvatisiert vor (vgl. S. 23), so dass in Wirklichkeit eine nucleophile Substitutionsreaktion (z.B. $ZnX_2 \cdot OR_2 + BH_4^- \rightarrow [ZnX_2(BH_4)]^- + OR_2$) stattfindet.

Reaktion (32) ist durch die Solvatationsenergie gegeben, die unter Umständen die Tripelhydridbildung erst ermöglicht. Man hat demnach, da die Solvatationsenergie bei gleich grossem Anion mit steigendem Kationenradius abnimmt, bei den Alkaliboranaten im Falle des $LiBH_4$ die grösste, im Falle des $CsBH_4$, die kleinste Tendenz zur Bildung von Alkali-triboranato-zinkat-Komplexen zu erwarten.

Diese Überlegung führte dazu, auch die Reaktion zwischen Kaliumboranat und den Zinkhalogeniden zu untersuchen. Allerdings ist dann die oben gemachte qualitativ-thermodynamische Aussage nicht mehr voll gültig, da noch zusätzliche Effekte, wie Kristallbildungsenergie des Alkalihalogenids oder Alkalizinkhalogenids, Desolvatationsenergien etc. hinzukommen.

α) in Äther

P.HAGENMULLER und M.RAULT [19] stellten bei der Einwirkung von Kaliumboranat auf Zinkchlorid in Äther eine Umsetzung nach

$$8\ KBH_4 + 7\ ZnCl_2 \xrightarrow{0^0} 2\ KBH_4 \cdot 3\ Zn(BH_4)_2 + 2\ K_3[Zn_2Cl_7] \qquad (33)$$

fest. Wir können die Bildung des ätherlöslichen Komplexes $2\ KBH_4 \cdot 3\ Zn(BH_4)_2$ bestätigen. Er entsteht auch bei der Umsetzung von Zinkbromid mit Kaliumboranat im siedenden Äther (vgl. Diplomarbeit, Versuch 5):

$$8\ KBH_4 + 9\ ZnBr_2 \longrightarrow 2\ KBH_4 \cdot 3\ Zn(BH_4)_2 + 6\ KBr \cdot ZnBr_2. \qquad (34)$$

Das gebildete $K[ZnBr_3]$ wird auch bei einem grossen Kaliumboranat-Überschuss nicht weiter umgesetzt [+]) und die in Analogie zu den Verbindungen $Li[Zn(BH_4)_3]$ und $Na[Zn(BH_4)_3]$ zu erwartende Zusammensetzung $K[Zn(BH_4)_3]$ = $3\ KBH_4 \cdot 3\ Zn(BH_4)_2$ daher nicht erreicht.

β) in Tetrahydrofuran-Äther

Ein anderes Bild ergibt sich, wenn man als Lösungsmittel ein Gemisch von Äther und Tetrahydrofuran verwendet (vgl. Diplomarbeit, Versuch 6). Man erhält dann bei der Umsetzung von Kaliumboranat mit Zinkbromid in verdünnter Lösung eine halogen- und praktisch Kaliumboranat-freie Lösung von Zinkboranat:

$$2\ KBH_4 + 2\ ZnBr_2 \longrightarrow Zn(BH_4)_2 + K_2[ZnBr_4]\ ^{++}). \qquad (35)$$

[+]) Im Gegensatz dazu wird das Zinkhalogenid bei Umsetzungen mit Lithiumboranat und Natriumboranat quantitativ in komplexgebundenes Zinkboranat übergeführt.

[++]) Nur eine röntgenographische Untersuchung des Ätherunlöslichen könnte zeigen, ob tatsächlich $K_2[ZnBr_4]$ oder ein Gemisch von KBr mit $K[ZnBr_3]$ vorliegt. Die Formulierung der Reaktionsgleichung ergibt sich aus der Zinkbilanz (vgl. auch Reaktion (34).

Auch bei Anwendung eines grossen Kaliumboranat-Überschusses bleibt die Reaktion auf der Stufe des Zinkboranats stehen.

Offensichtlich ist die Tendenz zur Bildung von Tripelhydridkomplexen des Zinks in diesem Gemisch von Lösungsmitteln nicht so stark ausgeprägt wie in ätherischer Lösung. Vermutlich ist das Boranat-Ion des Kaliumboranats nicht mehr in der Lage, das an Zinkboranat gebundene Tetrahydrofuran zu verdrängen, während die im Vergleich zum Tetrahydrofuran schwächer gebundene Base Äther durch das stärker basische Boranat-Ion ersetzt werden kann.
Das nach Gleichung (35) darstellbare Zinkboranat ist für präparative Zwecke geeignet. Für exakte elektrochemische Untersuchungen ist es jedoch unbrauchbar, da die spezifische Leitfähigkeit der Tetrahydrofuranlösung bei einer Konzentration von 0.36 Mol/Liter den hohen Wert von $1.9 \cdot 10^{-3}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ besitzt.

2. Darstellung von Zinkboranat durch Umsetzung von Zink-alkoxiden mit Diboran

a) Darstellung nach O.KLEJNOT

Eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Boranaten ist die Umsetzung von Diboran mit einem Metall-alkoxid nach der allgemeinen Gleichung (5). Durch Umsetzung von Zinkdimethyl +) mit Diboran [20] oder Zinkmethoxid mit Diboran [3] ist Zinkboranat relativ leicht zugänglich. Wie H.NÖTH [1] zeigen konnte, ist die Darstellung von reinem Zinkboranat auf dem von O.KLEJNOT [3] gewählten Weg nicht möglich, da selbst bei genauem Arbeiten eine, wenn auch zum Teil minimale Verunreinigung des nach

$$ZnCl_2 + 2\,NaOMe \longrightarrow Zn(OMe)_2 + 2\,NaCl \qquad (36)$$

dargestellten Zinkmethoxids durch Zinkchlorid-methoxid ClZn(OMe) (Zinkchloridüberschuss gegenüber Natriummethoxid) oder Natrium-zinkmethoxid $Na[Zn(OMe)_3]$ (Natriummethoxid-Überschuss gegenüber Zinkchlorid) nicht zu vermeiden ist. Diese Verunreinigung gelangt als $[ClZn(BH_4)]$ oder $Na[Zn(BH_4)_3]$ in die Zinkboranatlösung. Demzufolge zeigen die nach diesem Verfahren dargestellten Zinkboranatlösungen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von H.NÖTH [1] eine relativ hohe Leitfähigkeit (z.B. $5.65 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ bei 0.098 Mol/Liter) (vgl. Diplomarbeit, Versuch 7).

Wie durch Überführungsmessungen gezeigt werden kann (vgl. Seite 41) genügt bereits eine kleine Konzentration von $Na[Zn(BH_4)_3]$, damit das Zink als Anionenkomplex wandert (vgl. Versuch 22, S. 104).

b) Darstellung von reinem Zinkboranat in Lösung

Um reines Zinkboranat darzustellen, ist ein sehr reines Zinkmethoxid erforderlich. Dieses kann nicht nach Gleichung (36), wohl aber aus Zinkäthyl und Methanol bereitet werden:

$$ZnÄt_2 + 2\,MeOH \longrightarrow Zn(OMe)_2 + 2\,ÄtH. \qquad (37)$$

A.BUTLEROW [21] hat durch eine ähnliche Umsetzung Methyl-zink-methoxid MeZn(OMe) gewonnen. Diese Verbindung geht bei weiterer Zugabe von Methanol in Zinkmethoxid über.

+) Dabei wurde $ZnMe_2$ mit $LiAlH_4$ zu ZnH_2 umgesetzt und erst dann mit Diboran gemäss $ZnH_2 + B_2H_6 \longrightarrow Zn(BH_4)_2$ zu Zinkboranat weiterverarbeitet.

Das nach Gleichung (37) dargestellte Zinkmethoxid ist bei Anwendung eines Methanolüberschusses frei von Äthylgruppen. Die Darstellung ist in Versuch 8 der Diplomarbeit [4] ausführlich beschrieben.

Die Umsetzung des Zinkmethoxids mit Diboran in Äther oder Tetrahydrofuran nach

$$3\ Zn(OMe)_2 + 4\ B_2H_6 \longrightarrow 3\ Zn(BH_4)_2 + 2\ B(OMe)_3 \qquad (38)$$

führt zu einem sehr reinen Zinkboranat, das sich für elektrochemische Untersuchungen eignet (vgl. Diplomarbeit, Versuch 9). Die spezifische Leitfähigkeit einer 0.41m Zinkboranatlösung in Tetrahydrofuran betrug z.B. nur $2.71 \cdot 10^{-5}$ $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$.

Prinzipiell könnte man das Zinkdiäthyl auch direkt mit Diboran zu Zinkboranat umsetzen. Wegen der Selbstentzündlichkeit des Zinkalkyls und der bei der Umsetzung nach

$$3\ ZnR_2 + 5\ B_2H_6 \longrightarrow 3\ Zn(BH_4)_2 + 2\ R_3B_2H_3 \qquad (39)$$

(R = Alkyl) entstehenden selbstentzündlichen Alkylborane, wählten wir den "Umweg" über das Zinkmethoxid nach Gleichung (37) und (38), da die Umsetzungen auf diese Weise gefahrlos durchzuführen sind.

c) Darstellung von Zinkboranat-mono-ätherat

Entfernt man den Äther einer ätherischen Zinkboranatlösung im Hochvakuum (HV) bei -10°C, bis der Dampfdruck ungefähr 5 Torr beträgt, so erhält man nach H.NÖTH [1] ein Öl der Zusammensetzung $Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,OÄt_2$.

Eine Mono-ätherat des Zinkboranats, $Zn(BH_4)_2 \cdot OÄt_2$, bleibt als zähölige, farblose Flüssigkeit zurück, wenn man den Äther der Lösung bei 60°C und 12 Torr entfernt (vgl. Diplomarbeit, Versuch 10).

Dieses Öl ist äusserst hydrolyseempfindlich und zersetzt sich bei Berührung mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Zink, eventuell unter Selbstentzündung.

Nach P.STREBEL [22] lässt sich möglicherweise ätherfreies, festes Zinkboranat darstellen, wenn man den Äther der Lösung bei ca. 30°C im Hochvakuum abpumpt. Ein ätherfreies, festes, aber mit 1-2% $LiAlH_4$ verunreinigtes Zinkboranat haben auch G.D.BARBARAS et. al. [20] erhalten. In eigenen Versuchen konnte jedoch nie ein solvatfreies Zinkboranat erhalten werden, da der Lösungsmittelentzug stets von einer Zersetzung unter Zinkabscheidung begleitet war.

d) Darstellung von Zinkboranat-di-tetrahydrofuranat

Im System Zinkboranat/Tetrahydrofuran beobachtete H.NÖTH [1] ein Tetra-tetrahydrofuranat $Zn(BH_4)_2 \cdot 4$ THF vom Schmelzpunkt -16^0 bis -14^0C und ein kristallines Di-tetrahydrofuranat $Zn(BH_4)_2 \cdot 2$ THF.

Entfernt man von einer Zinkboranatlösung in Tetrahydrofuran das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur, so beginnen sich nach und nach schöne, farblose Kristalle aus der konzentrierten Lösung abzuscheiden (vgl. Diplomarbeit, Versuch 11). Letztlich erstarrt der Kolbeninhalt zu farblosen Kristallen. Diese haben die Zusammensetzung eines Zinkboranat-di-tetrahydrofuranats $Zn(BH_4)_2 \cdot 2$ THF.

Diese Verbindung schmilzt bei 67^0C und zersetzt sich unter Metall-Abscheidung bei 115^0C. Sie ist bei Raumtemperatur unter Stickstoff haltbar. Das in KBr aufgenommene IR-Spektrum zeigt Banden bei 3390 +), 2930 (schwach diffus), 2365 (stark), 2263 (sehr stark), 2202 (sehr stark), 1920 +), 1395 (breit), 1382 (breit), 1140 (stark) cm^{-1}.

Die nur recht schwache und breite Bande bei 2930 cm^{-1} ist der C-H-Valenzschwingung zuzuordnen, ebenso wie die breite Bande zwischen 1400 und 1350 cm^{-1}, die zwei Spitzen bei 1395 cm^{-1} und 1382 cm^{-1} aufweist ($\delta - CH_2$). Da eine Bande bei 1475 cm^{-1} fehlt, ist eine freie CH_3-Gruppe abwesend und die C-H-Frequenzen rühren vom komplexgebundenen Tetrahydrofuran her.

Die Lage der B-H-Valenzschwingungen bei 2365, 2263 und 2202 cm^{-1}, sowie der B-H-Deformationsschwingung bei 1140 cm^{-1} entsprechen denen der Alkaliboranate [23]. Im Spektrum finden sich keine Anzeichen für eine Zn-H-B-Brückenschwingung im Erwartungsbereich von 2150 bis 1600 cm^{-1}.

Die Lage der B-H-Valenzschwingungen veranlasste dazu, der Verbindung $Zn(BH_4)_2 \cdot 2$ THF einen salzartigen Aufbau zuzuschreiben (vgl. Diplomarbeit L.WINTER). Dieser rein salzartige Aufbau stand zwar in einem gewissen Widerspruch zum chemischen Verhalten des Zinkboranats, konnte jedoch durch das Kristallgitter bedingt sein. Zur näheren Aufklärung des Sachverhalts wurden die IR-Untersuchungen durch Aufnahmen von $Zn(BH_4)_2 \cdot 2$ THF in Nujol-Suspension ergänzt, da eine Festkörperreaktion bei der Anfertigung der KBr-Presslinge nicht völlig auszuschliessen war. Zum Vergleich wurden die IR-Spektren von KBH_4, von $Zn(BH_4)_2 \cdot 2$ THF als KBr-Presslinge und von $Zn(BH_4)_2 \cdot 2$ THF in Nujol aufgenommen und in nachstehender Tabelle aufgeführt.

+) Die bei 3390 und 1920 cm^{-1} auftretenden Banden sind der OH-Valenzschwingung (aus dem Feuchtigkeitsgehalt der KBr-Presslinge) und der Deformationsschwingung zuzuordnen, die aus dem zur Herstellung der Presslinge benutzten Kaliumbromid stammen.

Tabelle I

KBH_4 (KBr)	$Zn(BH_4)_2 \cdot 2$ THF (KBr)	$Zn(BH_4)_2 \cdot 2$ THF (Nujol)
2370 st	2365 st	2433 st
2280 sst	2263 sst	2103 st
2218 sst	2202 sst	1177 mst
1127 sst	1140 st	1113 st

Wie man sieht, haben sich die B-H-Valenzschwingungen bei der Aufnahme von $Zn(BH_4)_2 \cdot 2$ THF in Nujol zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Im Bereich um 2103 cm^{-1} treten Zn-H-B-Schwingungen auf. Die B-H-Deformationsschwingungen liegen bei 1177 und 1113 cm^{-1}. Kleinere Stufen finden sich bei 2415, 2353, 2207, 2092, 2075 und 1110 cm^{-1}. Sehr schwache Banden wurden bei 1346, 1298 und 1282 cm^{-1} beobachtet. Ziemlich breite Banden treten bei 1027, 1024, 917 und 875 cm^{-1} auf.

Nach alledem hat sich mit Sicherheit bei der Herstellung von KBr-Presslingen mit dem $Zn(BH_4)_2 \cdot 2$ THF bei 200 atü eine Festkörperreaktion abgespielt, die man durch zwei mögliche Bildungsgleichungen beschreiben kann:

$$3\,KBr + Zn(BH_4)_2 \longrightarrow K[ZnBr_3] + 2\,KBH_4 \qquad (40)$$

$$4\,KBr + Zn(BH_4)_2 \longrightarrow K_2[ZnBr_4] + 2\,KBH_4. \qquad (41)$$

Zweifelsohne sind die BH_4^--Ionen im Zinkboranat-di-tetrahydrofuranat nicht rein salzartig aufgebaut, sondern weitgehend kovalent an das Metallatom Zink gebunden. Die Art der Bindung wird auf Seite 20 diskutiert.

III. Reaktionen des Zinkboranats

Die chemischen Eigenschaften des Zinkboranats wurden bisher im wesentlichen im Hinblick auf die Eigenschaften der Boranatgruppe untersucht.

So verläuft nach E.WIBERG und W.HENLE [2], sowie E.WIBERG und O.KLEJNOT [3] die thermische Zersetzung des Zinkboranats bei Temperaturen bis zu 160°C etwa zu je 50% nach

$$Zn(BH_4)_2 \begin{cases} \longrightarrow Zn + (BH_3)_2 + H_2 \\ \longrightarrow Zn + 2\,B + 4\,H_2. \end{cases} \qquad (42)$$

Die Hydrolyse beschreibt O.KLEJNOT [3] als eine sehr heftig verlaufende Reaktion nach

$$Zn(BH_4)_2 + 8\,H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2\,B(OH)_3 + 8\,H_2. \qquad (43)$$

Zinkboranat vermag Aldehyde, Ketone, Ester, Säurechloride zu Alkoholen und Nitrile zu Aminen zu reduzieren [3].

H.NÖTH [1] fand, dass Zinkboranat koordinativ ungesättigt ist und mit den Boranaten des Lithiums und Natriums, sowie mit Lithiumhydrid und Calciumhydrid nach dem allgemeinen Schema

$$m\,MX + Zn(BH_4)_2 \longrightarrow M_m[Zn(BH_4)_2X_m] \qquad (44)$$

(m = 1, 2) zu reagieren vermag (vgl. Gleichung 1/II). Die Boranatgruppe ist auf Grund des GRIMMschen Hydridverschiebungssatzes den Halogeniden des Zinks zur Seite zu stellen. Diese bilden z.B. mit Aminen Komplexverbindungen. Deshalb war es interessant zu prüfen, ob analoge Verbindungen des Zinkboranats dargestellt werden können und welche Beziehungen zwischen diesen und den korrespondierenden Zinkhalogenid-aminaten bestehen.

1. Darstellung von Aminaten des Zinkboranats

Zinkboranat bildet wenig stabile Di-äthyl-ätherate $Zn(BH_4)_2 \cdot n\,R_2O$ (n = 1, 2) und ein stabileres Di-tetrahydrofuranat $Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,THF$ (vgl. Seite 13). Es war deshalb zu erwarten, dass Zinkboranat auch mit Aminen stabile Additionsverbindungen bzw. Komplexverbindungen ergibt.

a) Zinkboranat-di-pyridinat

O.KLEJNOT [3] erhielt bei der Zugabe von Pyridin zu einer Äther- oder Tetrahydrofuranlösung von Zinkboranat einen kristallinen Niederschlag. Auf Grund der Analysen soll aus der Ätherlösung ein $Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,Py \cdot 2\,Ät_2O$ ausfallen, aus der Tetrahydrofuranlösung ein relativ wenig Pyridin enthaltender Niederschlag der Zusammensetzung $Zn(BH_4)_2 \cdot 0.5\,Py \cdot x\,THF$. Überraschend ist, dass augenscheinlich zwei Produkte völlig verschiedener Zusammensetzung anfallen. Der Schluss, dass Tetrahydrofuran ein dem Pyridin etwa gleichstarkes nucleophiles Molekül darstellt, erscheint auf Grund der verschiedenen Stabilitäten der Addukte $Py \cdot BH_3$ und $THF \cdot BH_3$, sowie $Py \cdot BMe_3$ und $THF \cdot BMe_3$ als wenig wahrscheinlich, da die Pyridin-Verbindungen stets stabiler sind als die des Tetrahydrofurans.

Da Zinkhalogenid-di-pyridinate, $ZnX_2 \cdot 2\,Py$, leicht darstellbar sind (vgl. S. 21), wurde die Einwirkung von Pyridin auf reines und komplexfreies Zinkboranat [+]) in Äther- und Tetrahydrofuranlösung erneut untersucht.

In beiden Fällen entstand in glatter Reaktion nach

$$2\,Py + Zn(BH_4)_2 \cdot n\,Y \longrightarrow Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,Py + n\,Y \qquad (45)$$

(Y = THF oder $Ät_2O$)

sofort das Di-pyridinat des Zinkboranats.

Pyridin verdrängt also ohne weiteres die komplexgebundenen Äther. Auch bei Anwendung eines Pyridinüberschusses werden nicht mehr als 2 Mol Pyridin je Mol Zinkboranat gebunden (vgl. Diplomarbeit, Versuch 12).

Die Verbindung $Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,Py$ ist in Äther oder Tetrahydrofuran unlöslich; sie ist farblos und zersetzt sich bei 100^0 bis 110^0C unter Graufärbung. Die Hydrolyse verläuft zwar sehr rasch, doch bei weitem nicht mehr so heftig als bei $Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,THF$ oder $Zn(BH_4)_2 \cdot OÄt_2$. Das IR-Spektrum der Verbindung wird auf Seite 20 diskutiert.

b) Zinkboranat-bis-trimethylaminat

Als weiteres tertiäres Amin liessen wir Trimethylamin auf Zinkboranat in Äther oder Tetrahydrofuran einwirken. Hierbei erhält man eine farblose, in schönen Sternchen kristallisierende Verbindung der Zusammensetzung $Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,NMe_3$ (vgl. Diplomarbeit, Versuch 13). Die Reaktion wird also

[+]) Alle weiteren Versuche, in denen Zink- oder Cadmiumboranat ohne besonderen Hinweis eingesetzt wurden, wurden über den Weg Metallalkyl ⟶ Metallmethoxid ⟶ Metallboranat halogen- und komplexfrei dargestellt.

durch die Gleichung

$$2\,NMe_3 + Zn(BH_4)_2 \cdot n\,Y \longrightarrow Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,NMe_3 + n\,Y \qquad (46)$$

wiedergegeben.

Führt man die Umsetzung in Tetrahydrofuran durch, so scheidet sich die Verbindung zunächst als Öl ab, das alsbald kristallin erstarrt.

Die in Äther, Tetrahydrofuran und Kohlenwasserstoffen schwer lösliche Verbindung wird leicht, jedoch nicht quantitativ hydrolysiert. Sie riecht nach Trimethylamin und schmilzt im geschlossenen Rohr bei 87°C und zersetzt sich bei 108°C. Die Diskussion des IR-Spektrums erfolgt auf Seite 20.

c) Zinkboranat-tetra-monomethylaminat

Da Pyridin eine relativ schwache Base von vergleichsweise geringem Raumbedarf ist, Trimethylamin aber eine stärkere Base mit relativ grossem Raumbedarf, war es interessant zu untersuchen, wieviel Moleküle einer starken Base von geringem Raumbedarf an Zinkboranat addiert werden. Als Beispiel wählten wir Monomethylamin.

Beim Einleiten von Monomethylamin in eine Äther- oder Tetrahydrofuranlösung des Zinkboranats erhält man in quantitativer Ausbeute nach

$$4\,MeNH_2 + Zn(BH_4)_2 \cdot n\,Y \longrightarrow Zn(BH_4)_2 \cdot 4\,MeNH_2 + n\,Y \qquad (47)$$

das Tetra-monomethylaminat. Es scheidet sich zunächst als Öl aus der Lösung ab und kristallisiert dann rasch durch. Die Reaktion verläuft exotherm (vgl. Diplomarbeit, Versuch 14).

Die Verbindung schmilzt bei 105°C und zersetzt sich bei 138°C unter Metallabscheidung. Das IR-Spektrum wird auf Seite 19 besprochen.

d) Zinkboranat-tetra-ammoniakat

Lässt man anstelle von Monomethylamin Ammoniak auf eine Lösung von Zinkboranat in Äther oder Tetrahydrofuran einwirken, so werden 4 Mol Ammoniak je Mol Zinkboranat fest addiert:

$$4\,NH_3 + Zn(BH_4)_2 \cdot n\,Y \longrightarrow Zn(BH_4)_2 \cdot 4\,NH_3 + n\,Y. \qquad (48)$$

Die Substanz fällt in exothermer Reaktion sofort in farblosen Kristallen aus. Die Verbindung zersetzt sich bei 155°C. Sie ist an der Luft gut haltbar und

hydrolysiert nur sehr langsam. Die Hydrolyse mit Wasser führt bei Raumtemperatur nur zu einer partiellen Zersetzung des Boranats. Der restliche Hydridwasserstoff wird erst nach Zusatz von Säuren in Freiheit gesetzt (vgl. Diplomarbeit, Versuch 15).

e) Zinkboranat-tri-hydrazinat

Setzt man wasserfreies Hydrazin mit Zinkboranat in analoger Weise um, so bildet sich in schwach exothermer Reaktion ein farbloser, kristalliner Niederschlag, der 3 Mol Hydrazin je Mol Zinkboranat enthält:

$$3\,N_2H_4 + Zn(BH_4)_2 \cdot n\,Y \longrightarrow Zn(BH_4)_2 \cdot 3\,N_2H_4 + n\,Y. \qquad (49)$$

Die Verbindung ist an der Luft lange Zeit ohne Zersetzung haltbar. Sie hydrolysiert nur sehr langsam. Mit Wasser tritt, wie bei den anderen Aminaten, nur partielle Hydrolyse ein. Die Verbindung schmilzt bei etwa 105°C und zersetzt sich unter Aufblähen bei 245°C. Bei der thermischen Zersetzung mit einer leuchtenden Bunsenflamme in einem abgeschlossenen System entsteht unter kleiner Explosion ein schöner Zinkspiegel an der Glaswand. Werden einige Kristalle an der Luft angezündet, so verpuffen sie mit hellgrüner Flamme (Versuch 1).

f) Die IR-Spektren der Zinkboranat-aminate

Die Untersuchung von 5 typischen Vertretern der Amine ergab, dass maximal 4 Mol Amin zu beständigen Verbindungen an das Zinkboranat angelagert werden +). Wir haben die IR-Spektren von 4 dieser Verbindungen als KBr-Presslinge aufgenommen, um eventuelle Aufklärung über die Bindungsart der Boranatgruppe zu erhalten. Die beobachteten Wellenzahlen sind in der Tabelle II angegeben.

Wie man aus der Tabelle II ersehen kann, liegen die B-H-Valenzschwingungen der Zinkboranat-tetra-aminate für $Zn(BH_4)_2 \cdot 4\,MeNH_2$ bei 2395, 2295 und 2212 cm^{-1}, die für $Zn(BH_4)_2 \cdot 4\,NH_3$ bei 2375, 2278 und 2208 cm^{-1}. Sie entsprechen nahezu völlig den bei den Alkaliboranaten beobachteten Banden der B-H-Bindung. Die Deformationsschwingungsfrequenzen der B-H-Bindung finden sich bei 1123 bzw. 1125 cm^{-1}. Auch sie entsprechen den bei den Alkaliboranaten gefundenen Wellenzahlen von 1127 cm^{-1} für $LiBH_4$, 1121 cm^{-1} für $NaBH_4$, und 1127 cm^{-1} für KBH_4. Die Wellenzahlen der B-H-Schwingungen in den Tetramin-Komplexen entsprechen demnach einer salzartig gebundenen Boranatgruppe. Da Zinkverbindungen sehr

+) Die Möglichkeit, dass sich bei höheren Amindampfdrucken höherzählige Aminate des Zinkboranats bilden (z.B. mit 6 Molekülen Amin) ist auf Grund unserer Versuche nicht auszuschliessen.

leicht Amine an das Zinkatom unter Komplexbildung anlagern, darf man den Verbindungen $Zn(BH_4)_2 \cdot 4\,NH_3$ und $Zn(BH_4)_2 \cdot 4\,MeNH_2$ in Übereinstimmung mit ihren physikalischen Eigenschaften und mit den IR-Spektren die Strukturen

$$[Zn(NH_3)_4][BH_4]_2 \quad \text{und} \quad [Zn(MeNH_2)_4][BH_4]_2$$

zuordnen.

Die B-H-Schwingungen in den Zinkboranat-di-aminaten $Zn(BH_4)_2 \cdot 2$ Amin stimmen untereinander nicht überein. So liegen die B-H-Valenzschwingungen von $Zn(BH_4)_2 \cdot 2$ Py bei 2392, 2320 und 2280 cm^{-1}. In $Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,NMe_3$ finden sie sich jedoch bei 2365, 2275 und 2220 cm^{-1}, also praktisch genau so wie in den Tetramin-Verbindungen. Die Deformationsschwingung des $Zn(BH_4)_2 \cdot 2$ Py bei 1170 cm^{-1} entspricht der bei 1130 cm^{-1} in $Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,NMe_3$. Sie liegt also, ebenso wie die Wellenzahl der B-H-Valenzschwingung, bei grösseren Wellenzahlen. Auf Grund der Koordinationszahl des Zinks dürften diese Verbindungen als Neutralkomplexe

$$[Py_2Zn(BH_4)_2], \quad [(Me_3N)_2Zn(BH_4)_2] \quad \text{bzw.} \quad [THF_2Zn(BH_4)_2]$$

vorliegen.

Man kann aus den Spektren nur folgern, dass die Symmetrie der Boranatgruppe in allen Fällen etwa gleich ist, also unabhängig davon, ob die BH_4^--Gruppe dem Zink direkt zuzuordnen ist, oder ob es als "freies" Anion im Kristallgitter vorliegt. Die Bindung der BH_4^--Gruppe dürfte in beiden Fällen im wesentlichen elektrostatisch sein.

Tabelle II

IR-Spektren der Zinkboranat-aminate

$Zn(B)_2 \cdot 2$ Py	$Zn(B)_2 \cdot 2$ TA	$Zn(B)_2 \cdot 4$ MA	$Zn(B)_2 \cdot 4\,NH_3$	BH_3NH_3	KB
3380	3030	3420	3290	3280	2370
2392	2995	3272	3185	3170	2280
2320	2842	3228	2375	2360	2218
2280	2755	3140	2278	2282	1127
1855	2310	3018	2208	2210	
1625	2365	2395	1608	1600	
1485	2275	2295	1398	1382	
1460	2220	2212	1242	1164	
1345	1480	1600	1125	1129	
1250	1468	1472		1067	
1170	1450	1415		782	$Zn(B)_2 \cdot 2$ THF
1090	1400	1335		727	vgl. S. 14
1060	1250	1240			
1025	1170	1123	$ZnJ_2 \cdot 4\,NH_3$		3390
930	1130	1057			2930
755	1120	1010	nach G.M. BARROW [28]		2365
675	1001	925			2263
	975	751	3290		2202
	855	730	1600		1920
	823		1242		1395
	746		693		1382
	721		410		1140

B = BH_4, Py = C_5H_5N, TA = $(CH_3)_3N$, MA = CH_3NH_2.

Die übrigen, hier nicht näher diskutierten Banden, sind den C-H-, C-N-, N-H-Schwingungen zuzuordnen. Sie sagen nichts wesentliches über die Struktur der Verbindungen aus, da die Wellenzahlen der Zn-N-Bindung nach G.M.BARROW, R.H.KRÜGER und F.BASOLO [24] zwischen 430 und 450 cm^{-1} liegen (410 cm^{-1} in $ZnJ_2 \cdot 4\,NH_3$, und 422 bzw. 306 cm^{-1} in $Zn(NH_3)_2Cl_2$). Alle Spektren wurden von KBr-Presslingen aufgenommen, so dass gewisse Vorbehalte bezüglich ihrer Interpretation gegeben sind (vgl. die IR-Spektren der Verbindung $Zn(BH_4)_2 \cdot 2$ THF, Seite 14).

2. Darstellung von Vergleichsaminaten der Zinkhalogenide

Die Ionenradien r des Boranat-Ions und der Halogenid-Ionen nehmen in der Reihe

	F^-	Cl^-	Br^-	BH_4^-	J^-
r =	1.36 Å	1.81 Å	1.96 Å	2.13 Å	2.20 Å

zu. Dagegen nimmt die Elektronegativität [25] EN und der Ionencharkater [26] IC der Halogene in der Reihe

	F	Cl	BH_4	Br	J
EN =	4.0	3.0	2.95	2.8	2.5
IC =	1.59	1.08	1.03	0.84	0.42

ab.

Nun nimmt die Polarisierbarkeit eines Anions mit steigendem Ionenradius zu, was normalerweise mit der Abnahme des Ionencharakters der Bindung konform geht. Wie man aus obigen Reihen sieht, liegt der Ionenradius der Boranatgruppe zwischen dem des Bromids und des Jodids, während sie auf Grund ihres Ionencharakters zwischen Chlorid und Bromid zu stehen kommt. Daher war es von Interesse zu prüfen, ob eine Verhaltensanalogie der Amine gegenüber Zinkboranat einerseits und den Zinkhalogeniden andererseits besteht.

In der Literatur [27] sind von den hier interessierenden Verbindungen die folgenden beschrieben:

$ZnCl_2 \cdot 2Py$	$ZnCl_2 \cdot 6NH_3$,	$ZnCl_2 \cdot 4NH_3$,	$ZnCl_2 \cdot 2NH_3$
$ZnBr_2 \cdot 2Py$	$ZnBr_2 \cdot 6NH_3$,	$ZnBr_2 \cdot 4NH_3$,	$ZnBr_2 \cdot 2NH_3$
$ZnJ_2 \cdot 2Py$	$ZnJ_2 \cdot 6NH_3$,	$ZnJ_2 \cdot 4NH_3$,	$ZnJ_2 \cdot 2NH_3$.

Die Ammin-zinkhalogenide wurden durch tensimetrischen Abbau der Hexammine dargestellt und charakterisiert. Die Pyridin-zinkhalogenide wurden aus alkoholischer Lösung gewonnen.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, haben wir die Amin-Verbindungen der Zinkhalogenide unter den Bedingungen dargestellt, die wir bei der Synthese der Amin-zinkboranate eingehalten hatten. Wir liessen also das Amin auf die Lösung des Zinkhalogenids in Äther oder Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur einwirken.

a) Zinkjodid-aminate

Versetzt man eine ätherische Zinkjodid-Lösung mit Pyridin, so fällt sofort ein kristalliner Niederschlag der Zusammensetzung $ZnJ_2 \cdot 2\,Py$ aus:

$$ZnJ_2 + 2\,Py \xrightarrow{\text{Äther}} ZnJ_2 \cdot 2\,Py \qquad (50)$$

Die Verbindung schmilzt bei 215° bis 217°C; sie riecht etwas nach Pyridin und ist an der Luft nicht sehr stabil (vgl. Diplomarbeit, Versuch 16).

Die analoge Einwirkung von Trimethylamin führt gleichfalls zu einer Anlagerung von 2 Mol des Amins:

$$ZnJ_2 + 2\,NMe_3 \xrightarrow{\text{Äther}} ZnJ_2 \cdot 2\,NMe_3 \qquad (51)$$

Die Verbindung ist stabil, kristallin, riecht schwach aminartig und zersetzt sich bei 154°C (vgl. Diplomarbeit, Versuch 17).

Monomethylamin führt bei der Einwirkung auf Zinkjodid ebenfalls zu einem kristallinen Di-amin-Addukt:

$$ZnJ_2 + 2\,MeNH_2 \longrightarrow ZnJ_2 \cdot 2\,MeNH_2 \qquad (52)$$

(vgl. Diplomarbeit, Versuch 18). Es schmilzt bei 140°C.

Im Gegensatz zu dieser Umsetzung reagieren 4 Moleküle Ammoniak mit 1 Molekül Zinkjodid:

$$ZnJ_2 + 4\,NH_3 \xrightarrow{\text{Äther}} ZnJ_2 \cdot 4\,NH_3 \qquad (53)$$

(vgl. Diplomarbeit, Versuch 19). Diese Verbindung zersetzt sich im geschlossenen Rohr bei 220°C.

b) Zinkbromid-aminate

Dem Zinkjodid völlig analog verhält sich Zinkbromid gegenüber den Aminen Pyridin, Trimethylamin, Monomethylamin und Ammoniak. Es wurden die Verbin-

dungen $ZnBr_2 \cdot 2\,Py$, $ZnBr_2 \cdot 2\,NMe_3$, $ZnBr_2 \cdot 2\,MeNH_2$ und $ZnBr_2 \cdot 4\,NH_3$ erhalten (vgl. Diplomarbeit, Versuche 20, 21, 22, 23).

Alle Verbindungen sind farblose, kristalline, schwach nach Amin riechende Substanzen, die bei Raumtemperatur stabil sind.

c) Zinkchlorid-aminate

Schliesslich wurden auch noch einige Aminate des Zinkchlorids dargestellt. Gemäss den Gleichungen

$$ZnCl_2 + 2\,Py \longrightarrow ZnCl_2 \cdot 2\,Py \qquad (54)$$

$$ZnCl_2 + 2\,NMe_3 \longrightarrow ZnCl_2 \cdot 2\,NMe_3 \qquad (55)$$

$$ZnCl_2 + 3\,MeNH_2 \longrightarrow ZnCl_2 \cdot 3\,MeNH_2 \qquad (56)$$

$$ZnCl_2 + 4\,NH_3 \longrightarrow ZnCl_2 \cdot 4\,NH_3 \qquad (57)$$

sind sie in Ätherlösung leicht zugänglich. Diese Verbindungen riechen etwas nach Amin und sind bei Raumtemperatur stabil (Versuche 2, 3, 4, 5).

3. Darstellung von Vergleichsätheraten der Zinkhalogenide

Ebenso wie den Aminaten des Zinkboranats die der Zinkhalogenide zur Seite zu stellen sind, können die Ätheraddukte des Zinkboranats mit denen der Zinkhalogenide verglichen werden, weshalb einige Ätherate der Zinkhalogenide dargestellt wurden.

a) Di-äthyl-ätherate

Ätherische Lösungen von Zinkhalogeniden ergaben beim Einengen ausschliesslich Öle, die wie das Mono-ätherat von Zinkboranat stark lichtbrechend und farblos waren. Hierbei handelt es sich, wenn unter gleichen Bedingungen wie beim Zinkboranat gearbeitet wird, um die Mono-ätherate von Zinkchlorid, -bromid, und -jodid. Wie die ätherischen Lösungen der Zinkhalogenide selbst, färben sich die Monoätherate nach längerem Stehen braun (Versuche 6, 7, 8).

b) Tetrahydrofuranate

Versetzt man Lösungen von Zinkchlorid, Zinkbromid und Zinkjodid in Tetrahydrofuran mit wasserfreiem Petroläther, so werden die Di-tetrahydrofuranate gefällt. Das Di-tetrahydrofuranat von Zinkjodid (Versuch 9) ist ein Öl, das in der Kälte nur glasig erstarrt und nicht zur Kristallisation zu bringen war. Zinkbromid

(Versuch 10) und Zinkchlorid (Versuch 11) bilden hingegen feste, bei Raumtemperatur stabile Di-tetrahydrofuranate $ZnX_2 \cdot 2\,THF$ ($X = Cl^-$ und Br^-). Über die Schmelzpunkte der isolierten Tetrahydrofuranate unterrichtet Tabelle III.

Tabelle III

Di-äthyl-äther = $Ät_2O$	$Zn(BH_4)_2 \cdot Ät_2O$ Öl	$ZnCl_2 \cdot Ät_2O$ Öl	$ZnBr_2 \cdot Ät_2O$ Öl	$ZnJ_2 \cdot Ät_2O$ Öl
Tetrahydro-furan = THF	$Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,THF$ Fp. 67°, Z.P. 115°	$ZnCl_2 \cdot 2\,THF$ Fp. 70-75°	$ZnBr_2 \cdot 2\,THF$ Fp. 30-35°	$ZnJ_2 \cdot 2\,THF$ Öl
Pyridin = Py	$Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,Py$ Z.P. 100-110°	$ZnCl_2 \cdot 2\,Py$ Fp. 205°	$ZnBr_2 \cdot 2\,Py$ Z.P. 218-220°	$ZnJ_2 \cdot 2\,Py$ Z.P. 215-217°
Trimethyl-amin = TA	$Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,TA$ Fp. 87°, Z.P. 108°	$ZnCl_2 \cdot 2\,TA$ Fp. 143°	$ZnBr_2 \cdot 2\,TA$ Fp. 150°	$ZnJ_2 \cdot 2\,TA$ Fp. 154°
Monomethyl-amin = MA	$Zn(BH_4)_2 \cdot 4\,MA$ Fp. 105°, Z.P. 138°	$ZnCl_2 \cdot 3\,MA$ Z.P. 180°	$ZnBr_2 \cdot 2\,MA$ Fp. 80°	$ZnJ_2 \cdot 2\,MA$ Fp. 140°
Ammoniak = A	$Zn(BH_4)_2 \cdot 4\,A$ Z.P. 155°	$ZnCl_2 \cdot 4\,A$ Z.P. 210°	$ZnBr_2 \cdot 4\,A$ Fp. 200°	$ZnJ_2 \cdot 4\,A$ Fp. 220°

(Fp. = Schmelzpunkt, Z.P. = Zersetzungspunkt in °C)

4. Diskussion der Ergebnisse

Die Ätherate der Zinkhalogenide und des Zinkboranats sind Öle, die bei intensiver Kühlung nur zu glasartigen, farblosen Massen erstarren. H.H.ROWLEY und R.B.ANDERSON [28] beschreiben die Löslichkeit von Zinkbromid in Äther und zeigten, dass ein Bis-diäthylätherat von Zinkbromid $ZnBr_2 \cdot 2\,OÄt_2$, nur unter -10°C stabil ist. Zwischen -10° und +10° bildet sich das Mono-ätherat von Zinkbromid $ZnBr_2 \cdot OÄt_2$. Über 10° soll Zinkbromid solvatfrei neben der Lösung beständig sein [29].

Die Tetrahydrofuranate der Zinkhalogenide und des Zinkboranats sind mit Ausnahme des Zinkjodids feste, stabile Verbindungen. Sie sind bislang in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Wie nun aus Tabelle III zu ersehen ist, reiht sich das Zinkboranat im Falle der Tetrahydrofuranate zwischen Zinkchlorid und

Zinkbromid ein. Die Boranatgruppe ist somit mit den Halogenid-Ionen Cl^-, Br^- und J^- vergleichbar und kommt, wie man es auf Grund der Elektronegativitäten bzw. des Ionencharakters (vgl. Seite 26) zu erwarten hat, zwischen Cl^- und Br^- zu stehen. Freilich müssten mehr solcher Reihen mit schwachen LEWIS-Basen (z.B. mit 1.4-Dioxan etc.) als Komplexpartner aufgestellt werden, um die oben postulierte Einstufung der Boranatgruppe zwischen Chlorid und Bromid zu erhärten.

Die Pyridinate, Trimethylaminate und Ammoniakate erlauben auf Grund der Schmelz- oder Zersetzungspunkte keine Einordnung, da sie keinen Gang aufweisen. Die Aminate des Zinkboranats sind offenbar schon so salzartig, dass besondere Unterschiede in den physikalischen Daten verschwinden.

Die Monomethylaminate dürfen in diese Betrachtung nicht mit einbezogen werden, weil die koordinative Absättigung des Zinks von jener der Zinkhalogenide und des Zinkboranats abweicht.

Ein weiterer, mehr qualitativer Hinweis auf das Vorliegen einer direkten Beziehung zwischen dem Zinkatom und der Boranatgruppe ist aus den Zersetzungspunkten der Verbindungen $(Amin)_4Zn(BH_4)_2$ und $(Amin)_2Zn(BH_4)_2$ abzulesen (vgl. Tabelle III). Jene mit 2 Amin zersetzen sich um rund 40^0 niedriger, was darauf zurückzuführen ist, dass bei ersteren das Zinkatom durch die Amine besser abgeschirmt ist als in letzteren, weshalb dort die Reduktion (zu Metall) schwerer vor sich geht.

Die Erscheinung, dass koordinativ gebundene LEWIS-Basen durch kleine Veränderungen der Temperatur und des Druckes in höher- oder niederzählige Komplexe übergehen, ist allgemein. Die Bildungsenthalpien ΔI ändern sich nur geringfügig, wenn das Halogenid-Ion variiert wird. Die Werte der Bildungsenthalpien der Aminate der Zinkhalogenide [30] zeigen dies:

Zinkhalogenid	1 NH_3	2 NH_3	4 NH_3	6 NH_3	10 NH_3	
$ZnCl_2$	-25	-44.2	-68	-89.4	-117.5	
$ZnBr_2$	-24	-39.8	-71	-93	---	
ZnJ_2	-22	-38.8	-72	-94.2	---	kcal/Mol

Bei den Addukten mit 2 Mol Hydrazin [30] ergeben sich ähnliche Werte [kcal/Mol] für die einzelnen Zinkhalogenide:

	$ZnCl_2 \cdot 2\,N_2H_4$	$ZnBr_2 \cdot 2\,N_2H_4$	$ZnJ_2 \cdot 2\,N_2H_4$	
ΔI	-39.4	-41.0	-37.25	kcal/Mol

Die Addukte mit 2 Mol Pyridin [31] sind untereinander wieder von gleicher Grössenordnung, jedoch bereits weniger stabil, wie die niedrigen ΔI-Werte [kcal/Mol] zeigen:

	$ZnCl_2 \cdot 2\,Py$	$ZnBr_2 \cdot 2\,Py$	$ZnJ_2 \cdot 2\,Py$	
ΔI	-25.92	-28.17	-28.47	kcal/Mol

Wie man aus dieser kleinen thermodynamischen Betrachtung ersehen kann, muss die Bildungsenthalpie für Ätherate noch viel geringer sein. So ist es auch präparativ nicht einfach, ohne Kenntnis der Stabilitätsbereiche genau definierte Ätherate oder Tetrahydrofuranate zu fassen. Beide Gruppen liessen sich meist nur durch Petrolätherfällung isolieren. Beim Einengen der Lösungen an der Wasserstrahl- oder Ölpumpe zersetzten sich die Verbindungen.

Im grossen und ganzen entstehen bei der Einwirkung von Äthern und Aminen auf Zinkboranat und auf die Zinkhalogenide analog zusammengesetzte Verbindungen.

Die IR-Spektren der Verbindungen $Zn(BH_4)_2 \cdot 4$ Amin sprechen für eine Struktur im Sinne von

$$[Zn(Amin)_4]\,[BH_4]_2.$$

Auf Grund der Analogie zwischen den Halogenid-Ionen und dem "Pseudohalogenid"-Ion BH_4^- dürfte den Verbindungen $ZnJ_2 \cdot 4\,NH_3$ und $ZnBr_2 \cdot 4\,NH_3$ dieselbe Molekülstruktur zukommen. Das Zinkatom besitzt in diesen Verbindungen eine stabile, abgeschlossene, dem Krypton entsprechende Elektronenkonfiguration. Die in der Literatur [27] beschriebenen Hexa-ammoniakate (sp^3d^2-Konfiguration) zeigen einen hohen Ammoniakpartialdruck. Sie sind deshalb nur in einer NH_3-Atmosphäre beständig und gehen sehr leicht in die stabileren Tetra-ammoniakate über, die auch wir bei unseren Versuchen direkt erhalten haben. Trotz gleichen Formeltyps und etwa gleichen Anionenradius sind die Verbindungen $[Zn(NH_3)_4]J_2$ und $[Zn(NH_3)_4]\,[BH_4]_2$, wie röntgenographische Untersuchungen zeigten, nicht isomorph [+]).

Bei den Di-aminaten liegen die Verhältnisse etwas anders. Hier dürfte auch das Anion in den Komplex einbezogen sein, so dass Nichtelektrolytkomplexe der Zusammensetzung $[(Amin)_2ZnX_2]$ resultieren (X = Halogen). In diesen besitzt das

---

[+]) Herrn Professor Dr. R. KLEMENT danken wir für die Aufnahme der DEBYE-SCHERER-Diagramme.

Zinkatom wieder eine Edelgaskonfiguration. Diese Struktur ist für die Verbindung $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ bewiesen [32], in deren rhombischen Gitter sich diskrete $[(NH_3)_2ZnCl_2]$-Moleküle befinden. Mit zunehmender Deformierbarkeit des Anions dürfte diese Struktur stabiler werden, da mit zunehmenden Anionenradius eine Verbindung mit der kleinen Koordinationszahl begünstigt wird.

Einer Formulierung der Verbindung $[(Amin)_2ZnX_2]$ als Neutralkomplexe stehen keine Schwierigkeiten entgegen. Sowohl die Halogenid-Ionen, als auch die Amine steuern je ein freies Elektronenpaar zur Auffüllung der Edelgasschale bei:

$$\begin{matrix} R_3N| & & |\underline{\bar{J}}| \\ & Zn & \\ R_3N| & & |\underline{\bar{J}}| \end{matrix}$$

Eine analoge Formulierung ist jedoch für eine Di-amino-Verbindung des Zinkboranats nicht möglich, da die Boranatgruppe kein freies Elektronenpaar besitzt. Die gegenüber den Tetramin-zinkboranaten etwas zu grösseren Wellenzahlen hin verschobenen B-H-Valenzschwingungen lassen eine im Vergleich zu diesen stärkere Deformierung des Boranat-Tetraeders erkennen.

5. Darstellung von Boranato-zinkaten

Wie bereits erwähnt (siehe Seite 16) ist Zinkboranat koordinativ ungesättigt. Dieses Verhalten gibt sich nicht nur darin kund, dass es Neutralbasen komplex zu binden, sondern auch darin, dass es mit geeigneten Anionen zu Anionen-Komplexen zusammenzutreten vermag. Die Bildung von Komplexen der Zusammensetzung

$Li[Zn(BH_4)_3]$; $Li_2[Zn(BH_4)_4]$; $Na[Zn(BH_4)_3]$; $Li[ClZn(BH_4)_2]$ und $Li[HZn(BH_4)_2]$

wurde bereits erwähnt [33].

Eine systematische Untersuchung dieser Tripelhydridbildung zwischen Zinkboranat und weiteren Metall-Boranaten stand jedoch noch aus. Im nachstehenden wurde versucht, die Reihe der als "Boranato-zinkate" zu bezeichnenden Körperklasse auch auf Kalium- und Erdalkali-Salze zu erweitern.

a) Darstellung von $Na[Zn(BH_4)_3]$

Wie bereits H.NÖTH [1] fand, reagiert Diboran mit $Na[Zn(OMe)_3]$ oder $Na_2[Zn(OMe)_4]$ in Äther oder Tetrahydrofuran zu löslichem $Na[Zn(BH_4)_3]$, das ein Tri-ätherat $Na[Zn(BH_4)_3] \cdot 3OÄt_2$ und ein Tetra-tetrahydrofuranat

$Na[Zn(BH_4)_3] \cdot 4\,THF$ bildet.

Dieses Natrium-triboranato-zinkat lässt sich auch bei der Umsetzung einer Zinkboranatlösung in Äther mit festem Natriumboranat gewinnen. Nach 12stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde in der Lösung - bei der Reaktion hatte sich kein Wasserstoff entwickelt - der Komplex $Na[Zn(BH_4)_3]$ analytisch nachgewiesen. Das Verhältnis OH^- : Zn : B des hydrolysierten Komplexes betrug 3 : 1 : 3, wie es die Hydrolysegleichung

$$Na[Zn(BH_4)_3] + 12\,H_2O \longrightarrow Na^+ + Zn^{++} + 3\,OH^- + 3\,B(OH)_3 + 12\,H_2 \qquad (58)$$

fordert (Versuch 12).

Demnach hat bei obiger Umsetzung die Reaktion

$$NaBH_4 + Zn(BH_4)_2 \xrightarrow{\text{Äther}} Na[Zn(BH_4)_3] \qquad (59)$$

stattgefunden.

Der von H.NÖTH [1] dargestellte Komplex wurde also bestätigt. In einfacher Weise kann die Komplexverbindung auch aus den Zinkhalogeniden durch Umsetzung mit überschüssigem Natriumboranat synthetisiert werden (vgl. Seite 9).

b) Darstellung von $K_2[Zn_3(BH_4)_8]$

Die Existenz der Komplexe $Li[Zn(BH_4)_3]$ und $Na[Zn(BH_4)_3]$ führte zu der Frage, ob auch Kaliumboranat von Zinkboranat zu einem Komplex der Zusammensetzung $K[Zn(BH_4)_3]$ angelagert werden kann. Wie P.HAGENMULLER und M.RAULT [19] fanden, und wie auch wir bestätigen konnten (vgl. S.11), reagiert Kaliumboranat mit Zinkchlorid in Äther unter Bildung eines Komplexsalzes $K_2[Zn_3(BH_4)_8]$. Dieses Ergebnis ist nicht ohne weiteres zu verstehen, da zu erwarten ist, dass je Molekül Zinkboranat ein Molekül Kaliumboranat addiert wird.

Wir versuchten deshalb, die Komplexbildung über die Stufe des $K_2[Zn_3(BH_4)_8]$ hinaus zu $K[Zn(BH_4)_3]$ zu führen.

Bei der Einwirkung von Zinkboranat auf Kaliumboranat in Äther bei 34°C entsteht wiederum der Komplex $K_2[Zn_3(BH_4)_8]$:

$$2\,KBH_4 + 3\,Zn(BH_4)_2 \longrightarrow K_2[Zn_3(BH_4)_8] \qquad (60)$$

(Versuch 13).

Die Reaktion bleibt also auf dieser Stufe stehen.

Führt man die Reaktion in Tetrahydrofuran durch, so beobachtet man selbst bei 5stündigem Kochen der Zinkboranatlösung mit Kaliumboranat keine Komplexbildung (Versuch 14).

Einen weiteren Weg zur Darstellung eines $K[Zn(BH_4)_3]$ hofften wir in der Umsetzung zwischen Diboran und Kaliumzink-methoxid nach

$$K[Zn(OMe)_3] + 2\ B_2H_6 \longrightarrow K[Zn(BH_4)_3] + B(OMe)_3 \qquad (61)$$

zu finden. Die Reaktion verläuft in Äther rasch und glatt. Die Bestimmung der Hydrolyseprodukte gab jedoch wieder das Verhältnis OH^- : Zn : B = 8 : 3 : 8, entsprechend der Bildung des HAGENMULLERschen-Komplexes (Versuch 15):

$$3\ K[Zn(OMe)_3] + 6\ B_2H_6 \longrightarrow K_2[Zn_3(BH_4)_8] + 3\ B(OMe)_3 + KBH_4. \qquad (62)$$

Somit waren alle unsere Versuche, das Kalium-triboranatozinkat herzustellen, ohne Erfolg. Offensichtlich stabilisiert das grosse Kalium-Kation den grossen Anionen-Komplex $[Zn_3(BH_4)_8]^{--}$.

c) Darstellung von $Ba[Zn_3(BH_4)_8]$

Ist diese Annahme richtig, so müsste auch Bariumboranat in gleicher Weise reagieren und ein dem $K_2[Zn_3(BH_4)_8]$ analoges Reaktionsprodukt $Ba_2[Zn_3(BH_4)_8]_2$ liefern.

Setzt man Bariumboranat-di-tetrahydrofuranat mit Zinkboranat in Äther/THF um, so erhält man nach Kochen unter Rückfluss eine Lösung, die nach Hydrolyse ein Molverhältnis von Ba : Zn : B = 1 : 3 : 8 ergibt. Nach Abziehen des Äthers im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur hinterbleibt ein farbloses, sehr hydrolyseempfindliches Öl. Danach handelt es sich um die erwartete Verbindung $Ba[Zn_3(BH_4)_8]$. Bariumboranat reagiert mit Zinkboranat also nach

$$Ba(BH_4)_2 + 3\ Zn(BH_4)_2 \longrightarrow Ba[Zn_3(BH_4)_8] \qquad (63)$$

(Versuch 16).

d) IR-Spektren der Alkali-boranato-zinkate

Bei der Untersuchung der IR-Spektren von $Zn(BH_4)_2 \cdot 2\ THF$ ergab sich ein bemerkenswerter Unterschied, je nachdem ob die Verbindung als KBr-Pressling, oder als Nujol-Aufschlämmung vermessen wurde. Die Spektren in KBr entsprachen dem eines rein salzartigen Boranats, während die in Nujol auf eine mehr kovalent an das Zinkatom gebundene Boranatgruppe hinwiesen.

Es war deshalb von grossem Interesse, die Spektren von Boranato-zinkaten aufzunehmen. Hierzu haben wir die flüssigen Ätherate in Flüssigkeitsküvetten aufgenommen. Die Lage der Banden von $Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,THF$ (Nujol), von $Li_2[Zn(BH_4)_4]$ und $Na[Zn(BH_4)_3]$ finden sich in der folgenden Tabelle IV.

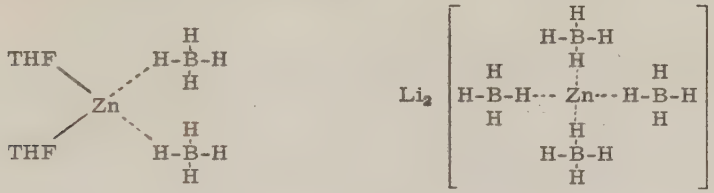
Tabelle IV

I R - S p e k t r e n

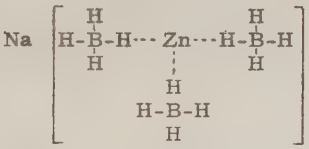
$Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,THF$ in Nujol		$Na[Zn(BH_4)_3]$ Ätheratöl		$Li_2[Zn(BH_4)_4]$ Ätheratöl	
2433	st.	2611	ss	2600	ss
2415	sh	2463	sst.	2451	sst
2353	sh	2432	st	2398	st
2207	sh	2370	sh	2222	s
2103	st	2347	sh	2062	st
2092	sh	2051	mst	1961	ss
2075	sh	1968	m	1747	ss
1346	s	1492	st	1445	sst
1298	s	1445	sst	1381	sst
1282	s	1414	s	1349	sst
1177	mst	1384	sst	1295	mst
1113	st	1349	sst	1188	ss
1110	sh	1296	mst	1064-	
1027	breit	1278	sh	1058	sst
1024	breit	1187	sh	1023	mst
917	mst	1152	sst	1002	ss
875	breit	1123-		936	m
		1111	sst	913	m
		1065	sst	846	mst
		1046	mst	836	mst
		1023	mst	787	mst
		937	m		
		918	m		
		847	mst		
		837	sh		
		796	mst		

Charakteristisch an diesen Spektren ist das Auftreten starker Banden im Bereich von 2460 bis 2350 cm^{-1}, mittelstarker Banden bei 2050 cm^{-1} und starker Banden im Bereich von 1180 bis 1100 cm^{-1}. Die zuerst genannten entsprechen sowohl ihrer Lage als auch ihrer Intensität nach eindeutig endständigen B-H-Valenzschwingungen. Die mittelstarke Bande um 2050 cm^{-1} kann man einer Zn-H-B-, das heisst einer stark deformierten B-H-Valenzschwingung zuordnen. Sie entspricht bezüglich ihrer Lage und Intensität der B-H-B-Valenzschwingung in der Verbindung NaB_2H_7. Die beiden starken Banden bei 1132 und bei 1117 cm^{-1} rühren

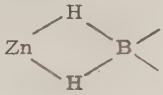
von der asymmetrischen und symmetrischen BH_2-Deformationsschwingung her. Eine vollständige Ausdeutung der Spektren ist zur Zeit noch nicht möglich, da durch die grosse Bandenzahl (Lösungsmittel) unter Umständen auch Banden der Boranate verdeckt werden. Aber bereits die oben durchgeführte qualitative Betrachtung spricht eindeutig für einen kovalenten Bindungsanteil der BH_4-Gruppe, in Übereinstimmung mit den Formulierungen



und



Wahrscheinlich ist die vierte Koordinationsstelle in $Na[Zn(BH_4)_3]$ von Äther besetzt. Brückenbindungen vom Typ



sind aus den IR-Spektren nicht zu entnehmen. Sie müssten sich in einer starken Bande bei ungefähr 1500 bis 1600 cm^{-1} zu erkennen geben.

IV. Elektrochemische Untersuchungen an Zinkboranat und Boranato-zinkaten

Im vorhergehenden Abschnitt wurden die Reaktionen zwischen Zinkboranat und den Alkali- bzw. Erdalkaliboranaten als Komplexbildungsreaktionen im Sinne von

$$m\ MBH_4 + n\ Zn(BH_4)_2 \longrightarrow M_m[Zn_n(BH_4)_{2n+m}] \qquad (64)$$

aufgefasst.

Ein eindeutiger Beweis für diese Annahme stand jedoch aus. Die um 2 bis 3 Zehnerpotenzen grössere Leitfähigkeit eines $LiBH_4 + Zn(BH_4)_2$-Gemisches

gegenüber einer Zink- oder Lithiumboranatlösung in Äther oder Tetrahydrofuran allein, weist allerdings auf eine Komplexbildung gemäss Gleichung (64) hin.

Für den Fall, dass Zink als Zentralatom eines Anionenkomplexes fungiert, ist zu erwarten, dass Zink bei der Elektrolyse anodisch wandert. Aus diesem Grunde sollte durch Überführungsversuche der Wanderungssinn des Zinks und damit die Anionennatur der entstandenen Komplexe festgelegt werden.

1. Elektrische Leitfähigkeit von Zinkboranat und Boranatozinkaten in Tetrahydrofuran

Wegen der besseren elektrischen Leitfähigkeit wurden die Untersuchungen in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel durchgeführt. Auf Grund der von G.N. SCHRAUZER [34] erweiterten FUOSS-KRAUSschen Theorie der Leitfähigkeit schwacher Elektrolyte in Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstanten (DK), lässt sich aus der Steigung der $\log \Lambda_c$ - $\log c$-Funktion die Anzahl n der Ionen bestimmen, die aus einem Molekül des Elektrolyten gebildet werden:

$$\log \Lambda_c = -\frac{n-1}{n} \log c + \frac{1}{n} \cdot \log K_c \cdot \Lambda_\infty^n. \qquad (65)$$

Als Folge der geringen Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels treten oberhalb der sogenannten "kritischen Grenzkonzentration" c_{kr}, die sich nach R.M.FUOSS [35] näherungsweise bei 25°C zu

$$c_{kr} = 3.2 \cdot 10^{-7} \cdot DK^3 \qquad (66)$$

berechnet, Assoziationskomplexe auf. Für Tetrahydrofuran berechnet sich diese Konzentration (DK_{THF} = 7.84) zu 0.15 Mol/Liter. Das bedeutet, dass eine Entassoziierung nur in verdünnten Lösungen ($c_{Kr} < 0.15$ Mol/Liter) zur Beobachtung kommt. Oberhalb dieser Konzentration hat man stets mit Assoziationskomplexen zu rechnen.

a) Elektrische Leitfähigkeit von Zinkboranat in Tetrahydrofuran

Wir haben die $\log \Lambda_c / \log c$-Funktion für Zinkboranat, Lithium-triboranatozinkat und Di-lithium-tetraboranato-zinkat in Tetrahydrofuran bestimmt.

Die Verdünnungsfunktion der elektrischen Leitfähigkeit einer reinen Zinkboranatlösung in Tetrahydrofuran ist durch zwei charakteristische Bereiche gekennzeichnet (vgl. Abbildung 1, S.33). Im Konzentrationsbereich von 0.6-0.05 Mol/Liter $Zn(BH_4)_2$ in THF verläuft die Kurve parallel zur Abszisse,

entsprechend einer Steigung $m = -\frac{n-1}{n} = 0$; d.h. $n = 1$ nach Gleichung (65). Dies bedeutet, dass zur Bildung eines Ionenpaares 2 Moleküle Zinkboranat notwendig sind. Wir glauben annehmen zu dürfen, dass von den in Betracht kommenden Dissoziationsschemata

$$2\ Zn(BH_4)_2 \longleftrightarrow [Zn(BH_4)]^+ + [Zn(BH_4)_3]^- \qquad (67)$$

$$2\ Zn(BH_4)_2 \longleftrightarrow Zn^{++} + [Zn(BH_4)_4]^{--} \qquad (68)$$

das erstere wahrscheinlicher ist, da einfach geladene Ionen in einem Lösungsmittel kleiner DK bevorzugter gebildet werden, als Ionen höherer Ladung.

In grösserer Verdünnung (0.05 bis 0.016 Mol/Liter) überlagert sich dem Dissoziationsschema (67, 68) das der einfachen Dissoziation, wobei man auf Grund der Steigung $m = -\frac{n-1}{n} = -0.5$ nach Gleichung (65) etwa einen Zerfall eines Moleküls $Zn(BH_4)_2$ in 2 Ionen annehmen kann, der wohl der Gleichung

$$Zn(BH_4)_2 \longrightarrow [Zn(BH_4)]^+ + [BH_4]^- \qquad (69)$$

entspricht (Versuch 17).

Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass bei Zinkdiphenyl zur Ionenpaarbildung in Diäthyläther, Dioxan und Benzol ebenfalls 2 Moleküle (in Analogie zu den Gleichungen (67) und (68)) erforderlich sind. W. STROHMEIER [36] beobachtete, dass sich in diesem Falle die Äquivalentleitfähigkeit nicht mit der Konzentration ändert, die Steigung also 0 beträgt, was einem Wert für $n = 1$ entspricht. Es liegen also, wie im Falle des Zinkboranats komplexe Ionen vor. Diese Leitfähigkeitsuntersuchung ergänzt die bei der Bestimmung der Überführungszahlen an Zinkboranatlösungen ermittelten Ergebnisse in vorzüglicher Weise.

Nachstehende Abbildung 1 gibt die im experimentellen Teil (Versuch 17) angeführten $\log \Lambda_c / \log c$-Werte graphisch wieder.

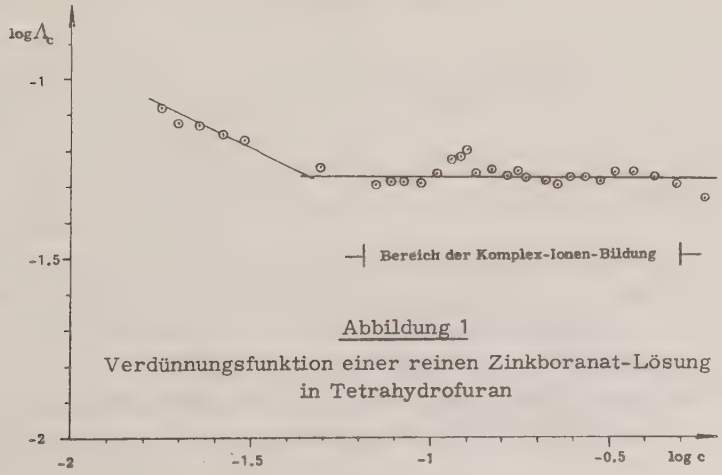


Abbildung 1

Verdünnungsfunktion einer reinen Zinkboranat-Lösung in Tetrahydrofuran

b) Elektrische Leitfähigkeit von $Li[Zn(BH_4)_3]$ und $Li_2[Zn(BH_4)_4]$ in Tetrahydrofuran

Während eine 0.1m $Zn(BH_4)_2$-Lösung in THF eine spezifische Leitfähigkeit von $5.6 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ und eine 0.1n $LiBH_4$-Lösung eine spezifische Leitfähigkeit von $0.9 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ besitzt, steigt die elektrische Leitfähigkeit beim Mischen dieser Komponenten stark an. So beobachteten wir für eine 0.1m $Li[Zn(BH_4)_3]$-Lösung eine spezifische Leitfähigkeit von etwa $1.8 \cdot 10^{-3}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$, die einer 0.1m $Li_2[Zn(BH_4)_4]$-Lösung betrug $2.5 \cdot 10^{-3}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$.

Die Verdünnungsfunktion von $Li[Zn(BH_4)_3]$ besteht aus einem der Abszisse parallelen Kurventeil im Bereich von 0.1 bis ungefähr 0.01 Mol/Liter (vgl. Abb. 2). Dies entspricht wiederum, da n = 1 ist, einer Ionenpaarbildung aus 2 Molekülen $Li[Zn(BH_4)_3]$. Als mögliche Ionenbildungsgleichung scheint

$$2\,[LiZn(BH_4)_3] \longrightarrow Li^+ + [LiZn_2(BH_4)_6]^- \qquad (70)$$

vorzuliegen.

Allerdings beobachteten wir bei höherer Konzentration eine negative Steigung der Kurve, was eigentlich für eine Dissoziation des Komplexes spricht, während man in diesem Bereich eine Zunahme der Assoziation zu erwarten hat (Versuch 18). Dieses Phänomen wurde aber auch bei einer Wiederholung des Versuches festgestellt.

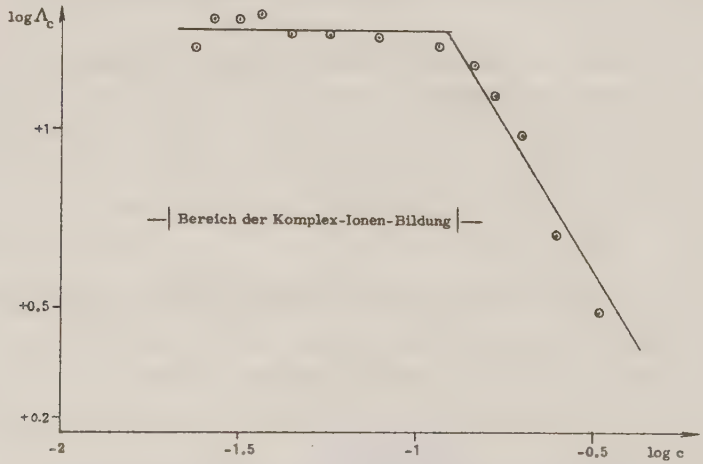


Abbildung 2

Verdünnungsfunktion einer $Li[Zn(BH_4)_3]$-Lösung in THF

Es trat auch bei der Verdünnungsfunktion des $Li_2[Zn(BH_4)_4]$ auf (vgl. Abb. 3). Ebenso wie im Falle des $Li[Zn(BH_4)_3]$ verläuft die $\log \Lambda_c$ - $\log c$-Funktion unterhalb einer Konzentration von ungefähr 0.1 Mol/Liter parallel zur Abszisse, entsprechend n = 1 (Versuch 19). Eine mögliche Ionenpaarbildung wird durch die Gleichung

$$2\ Li_2[Zn(BH_4)_4] \longrightarrow Li^+ + [Li_3Zn_2(BH_4)_8]^- \qquad (71)$$

angedeutet. Für die Bildung hochkomplexer Anionen sprechen die Ergebnisse der Überführungsmessungen (vgl. Versuche 20 bis 21, Seite 102ff).

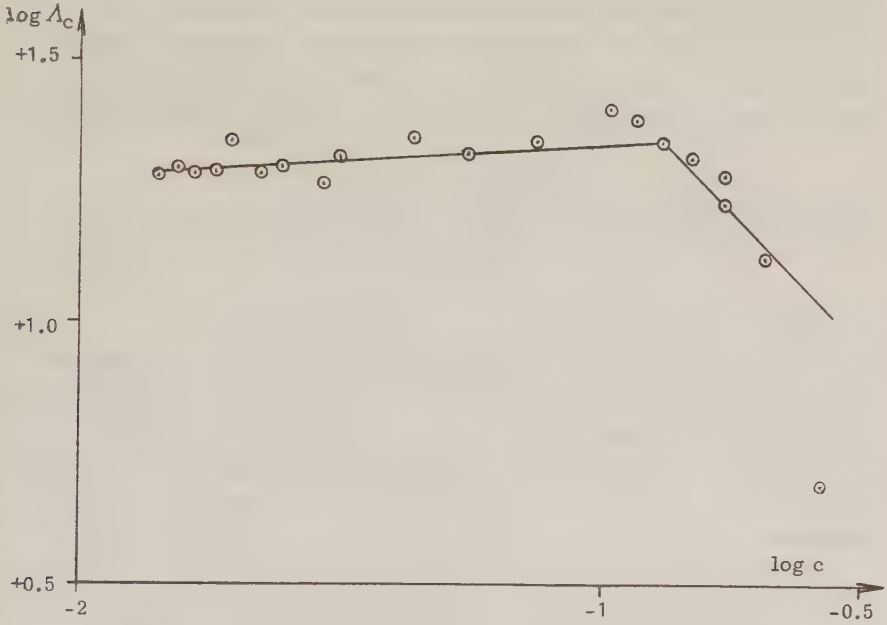


Abbildung 3

Verdünnungsfunktion einer $Li_2[Zn(BH_4)_4]$-Lösung in THF

Die Erscheinung, dass bei höheren Konzentrationen dieser Komplexe die Äquivalentleitfähigkeit zu- und nicht wie erwartet abnimmt, lässt sich vielleicht folgendermassen erklären: Im Bereich grosser Verdünnung (0.01-0.1 Mol) ändert sich die Äquivalentleitfähigkeit nicht, weil koordinativ abgesättigte, stabile Komplexe vorliegen. In Lösung liegen Anionenkomplexe und solvatisierte Kationen vor. Mit zunehmender Konzentration wird die Wechselwirkung zwischen den Ionen

grösser, was zu einer Desolvatisierung der Ionen führen kann. Sie kann aber nicht nur am Kation, sondern auch am Anion einsetzen, wobei der Entzug des Lösungsmittels, oder besser ausgedrückt, der LEWIS-Basen Äther oder Tetrahydrofuran mit der Ausbildung neuer Zn-H-B-Brücken im Anion kompensiert werden kann. Die Desolvatisierung führt damit zu kleineren Ionen mit erhöhter Ionenbeweglichkeit, entsprechend einer Zunahme der Äquivalentleitfähigkeit.

Diese Erklärung stimmt auch mit den IR-spektroskopischen Befunden überein (vgl. Seite 30).

2. Messung von Überführungszahlen

Aus der Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung in Abhängigkeit von ihrer Konzentration kann man Rückschlüsse auf den Ionenbildungsmechanismus ziehen, ohne jedoch mit Sicherheit zugunsten einer der Ionenbildungsmöglichkeiten entscheiden zu können. So kann das leitende Ionenpaar im Falle des Zinkboranats gemäss

$$2\ Zn(BH_4)_2 \longrightarrow [Zn(BH_4)]^+ + [Zn(BH_3)_3]^- \qquad (67)$$

$$2\ Zn(BH_4)_2 \longrightarrow Zn^{++} + [Zn(BH_4)_4]^{--} \qquad (68)$$

wiedergegeben werden.

Von diesen theoretischen Möglichkeiten lässt sich die zweite ausschliessen, da die Bildung zweiwertiger Ionen in Lösungsmitteln kleiner DK wenig wahrscheinlich ist. Auf diese Weise kann man die Zahl der Möglichkeiten, die insbesondere bei der Ionenpaarbildung aus mehreren Molekülen (3, 4 . . .) anwächst, auf ein vernünftiges Mass begrenzen und einen Mechanismus als den wahrscheinlichsten herausschälen.

Eine Komplexbildung lässt sich, ausser durch Messung der Leitfähigkeit, durch Molekulargewichtsbestimmung, durch Bestimmung der Überführungszahlen, durch EMK-Messungen, durch Messung der optischen Dichte in Abhängigkeit von der Konzentration, durch Verfolgen der Änderung der Brechungsindices von Lösungen, durch Messung der Änderung der Oberflächenspannung, durch Raman- und IR-Spektren nachweisen. Diese Methoden haben im wässrigen System wertvolle Dienste zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Komplexen geleistet und in der BJERRUMschen Methode zur Bestimmung der sukzessiven Komplexbildungskonstanten instabiler oder nur als Zwischenstufen auftretender Komplexe ihre Anwendung und ihren theoretischen Niederschlag gefunden.

Um die Anionenkomplexbildung in Di-lithium-zinkboranat $Li_2[Zn(BH_4)_4]$ nachzuweisen, haben wir Überführungsmessungen durchgeführt. Im Zusammenhang damit haben wir auch reines Zinkboranat untersucht.

a) Allgemeines zur Methode der Bestimmung von Überführungszahlen

Elektrochemische Untersuchungen an Metallhydriden der 1. und 2.Hauptgruppe des Periodensystems (LiH, NaH, CaH_2) sind erstmals von W.NERNST und K.MOERS [37] durchgeführt worden. In diesen Arbeiten wurde der Salzcharakter dieser Verbindungen und das Vorhandensein des Hydrid-Anions H^- nachgewiesen.

Unseres Wissens wurden an anderen Metallhydriden und Komplexhydriden bisher noch keine Überführungsmessungen durchgeführt, was wohl auch darauf zurückzuführen ist, dass bisher nur in wenigen Fällen über Überführungsversuche in protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln berichtet wurde. Die Bestimmung von Überführungszahlen in derartigen Lösungsmitteln stösst, zusammen mit der ausserordentlichen Hydrolyseempfindlichkeit von löslichen Komplexhydriden, auf eine grosse Zahl experimenteller Schwierigkeiten.

α) Definition der Überführungszahl

Elektrolysiert man eine Lösung eines Elektrolyten ($N_+|z_+| = N_-|z_-|$), so ist die Stromstärke I gegeben durch

$$I = e_o \cdot q \cdot E \cdot N \cdot |z| \cdot (u_+ + u_-). \tag{72}$$

(e_o = Elementarladung; q = Querschnitt des Rohres in welchem die Ionen wandern; E = elektrisches Feld; N = Zahl der Teilchen; z = Wertigkeit des Ions; u = Beweglichkeiten der Ionen.)

Von diesem Strom I wird durch die Kationen der Stromanteil

$$\frac{I_+}{I} = \frac{e_o \cdot q \cdot E \cdot N \cdot z \cdot u_+}{e_o \cdot q \cdot E \cdot N \cdot z \cdot (u_+ + u_-)} = \frac{u_+}{(u_+ + u_-)} = n_+ \tag{73}$$

transportiert. n_+ nennt man die Überführungszahl des Kations.
Entsprechendes gilt für die Anionen:

$$\frac{I_-}{I} = \frac{e_o \cdot q \cdot E \cdot N \cdot z \cdot u_-}{e_o \cdot q \cdot E \cdot N \cdot z \cdot (u_+ + u_-)} = \frac{u_-}{(u_+ + u_-)} = n_- \tag{74}$$

n_- nennt man die Überführungszahl des Anions. Aus den Gleichungen (73) und (74) ergibt sich, dass die Summe der Überführungszahlen von Anion und Kation gleich 1 sein muss:

$$n_+ + n_- = 1, \tag{75}$$

weil sich der insgesamt durch die Lösung fliessende Strom I additiv zusammensetzt aus den Strömen, die von den Kationen I_+ und den Anionen I_- transportiert werden:

$$I = I_+ + I_- \tag{76}$$

Dissoziiert ein Elektrolyt AB zu einem Kation A^+ und einem Anion B^- nach

$$AB \longrightarrow A^+ + B^-, \tag{77}$$

so wandern die Ionen, auf Grund des angelegten elektrischen Feldes, je nach Vorzeichen, zur Anode oder zur Kathode. An den Elektroden werden die Ionen

entladen und aus der Lösung entfernt, wenn man geeignetes Elektrodenmaterial für diese Gleichstromelektrolyse verwendet. Im Kathodenraum tritt stets eine Verarmung der Kationenkonzentration und im Anodenraum eine Verarmung der Anionenkonzentration ein. Die Konzentration der Lösung im Mittelraum darf sich gegenüber der ursprünglich eingesetzten nicht verändert haben. Nach den Gleichungen (73) und (74) ist die Überführungszahl n_+ oder n_- eine Verhältniszahl aus der Beweglichkeit von Kation (u_+) oder Anion (u_-) zur Gesamtbeweglichkeit ($u_+ + u_-$) beider Ionen. Für eine Dissoziation gemäss Gleichung (77) müssen die Überführungszahlen positiv sein und zwischen 0 und 1 liegen (vgl. auch Gleichung 75).

β) Anomale Überführungszahlen

Auf Grund der Gleichungen (73) und (74) sind die Überführungszahlen unabhängig von der Elementarladung e_o, der Wertigkeit $|z|$, der Form und dem Querschnitt q des Elektrolyttroges, dem angelegten elektrischen Feld E und der Teilchenzahl N. Die Überführungszahl sollte sich also mit steigender Konzentration nicht oder nur sehr wenig ändern. Dies wurde auch in der Tat bei sehr vielen Elektrolyten in wässriger Lösung beobachtet. Bei der Bestimmung von Überführungszahlen wässriger Zink- und Cadmiumhalogenidlösungen beobachtete schon W.HITTORF [38], dass sich ab einer bestimmten Konzentration die n_--Werte mit steigender Konzentration erheblich veränderten und grösser als 1 wurden. Damit hätten aber die Überführungszahlen ihren physikalischen Sinn verloren, denn für einen einfachen Mechanismus der Ladungsüberführung nach Gleichung (77) müssen ja die Überführungszahlen positiv sein und zwischen 0 und 1 liegen, entsprechend Gleichung (75).

Liegt nun aber ein anderer Mechanismus der Ladungsüberführung vor, ein Mechanismus bei dem sich etwa komplexe Ionen nach

$$2\,AB \longrightarrow A^+ + AB_2^- \qquad (78)$$

gebildet haben, so wandert ein Teil der Kationen A in Form komplexer Anionen AB_2^- zur Anode. In solchen Fällen weichen natürlich die Überführungszahlen von ihren normalen (positiven und zwischen 0 und 1 liegenden) Werten erheblich ab. Die Gleichungen (73) und (74) haben trotz dieser Anomalität ihre Gültigkeit nicht verloren, denn n_--Werte über 1, bedingen n_+-Werte unter 0 bzw. negative Überführungszahlen. Werden also an einer Lösung eines reinen binären Elektrolyten anomale Überführungszahlen beobachtet, so kann mit Sicherheit auf das Vorliegen komplexer Ionen geschlossen werden [39].

Durch Überführungsversuche kann man auch qualitativ zwischen Kationen und Anionenkomplexen unterscheiden. Ist, wie in Gleichung (78) das Anion komplex, so zeigt sich im Kathodenraum eine stärkere Abnahme der Kationenkonzentration als dies bei einer Elektrolyse mit nichtkomplexierten Ionen der Fall wäre, denn die Kationen wandern zum Teil als Zentralatom des Anions in den Anodenraum. Anomale Überführungszahlen an reinen Salzlösungen sind zwar nur ein qualitativer, jedoch sicherer Beweis für das Vorhandensein autokomplexer Ionen. Dieser Befund muss mit dem Ergebnis der Verdünnungsfunktionen übereinstimmen. Das Auftreten anomaler Überführungszahlen könnte man natürlich auch durch Bildung von Assoziationskomplexen erklären. Unter Assoziationskomplexen versteht man nach BJERRUM eine Zusammenlagerung selbstsolvatisierter Teilchen. In Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstanten DK verschwinden jedoch praktisch die Unterschiede zwischen "assoziierten Ionenpaaren" im Sinne BJERRUMs und "undissoziierten Ionendipolen" bei denen die Ionen ohne Solvathülle zusammentreten.

Gibt man nach Gleichung (64) zu einer Lösung, die auf Grund von Überführungsmessungen bereits autokomplexes Verhalten zeigt, eine zweite Lösung zu, wobei die "Anionen" dieses Elektrolyten an das Kation des ersten Elektrolyten angelagert werden können, so kann eine Überführungszahl für dieses Kation überhaupt nicht mehr errechnet werden, weil sich nun nahezu sämtliche Kationen als "komplexe Anionen" zur Anode bewegen. Die Konzentration dieser "Kationen" nimmt nun im Anodenraum zu und zwar so, dass sie gegenüber der ursprünglich eingesetzten (Mittelraum-)Konzentration ansteigt. Ist dies der Fall, dann ist eindeutig die Existenz von Koordinationskomplexen nachgewiesen.

γ) Methoden zur Messung der Überführungszahlen

Die Überführungszahlen können nach 3 Methoden bestimmt werden:

1. nach W.HITTORF [40]

   durch Bestimmung der Konzentrationsänderung im Anoden- oder Kathodenraum gegenüber der ursprünglichen Konzentration, und Bestimmung der diese Konzentrationsänderung hervorrufenden Strommenge $I \cdot t = Q$;

2. nach der Methode der wandernden Grenzflächen [41]

   durch Messung des Brechungsindex oder der Lichtabsorption bei farbigen Elektrolyten, da sich der Brechungsindex ändert, wenn sich die Grenzfläche zwischen zwei aneinander grenzenden Elektrolytlösungen unter dem Einfluss eines senkrecht wirkenden Feldes verschiebt. Damit die Grenzfläche scharf bleibt, muss ein geeignetes "Indikator-Ion" gefunden werden, das gleichschnell wandert wie ein Ion des Elektrolyten. Diese Methode - obwohl genauer

als die HITTORFsche - konnte für unsere Messung nicht angewendet werden, weil es schwer ist ein geeignetes Indikator-Ion zu finden, das mit dem Elektrolyten keine chemische Reaktion eingeht.

3. nach der Methode der Konzentrationsketten mit und ohne Überführung [42]

durch Messung der elektromotorischen Kraft (EMK) von Zellen mit und ohne Überführung. Diese Methode scheitert in unserem Falle an einem geeigneten Diaphragma für hydridaktive Lösungen. Weiterhin ist bei Hydriden oder Boranaten eine anodische Gasentwicklung nicht zu vermeiden, was auch eine EMK-Messung erheblich stört.

Obwohl die unter 2) und 3) genannten Methoden genauere Ergebnisse liefern als die unter 1) genannte HITTORFsche, wählten wir letztere, da sie für Arbeiten mit hydridhaltigen Lösungen am wenigsten empfindlich erschien und hinreichende Genauigkeit zu erwarten war. Es kommt in unserem Falle ja nicht so sehr auf die absolute Genauigkeit der Werte von n_+ und n_- an, als vielmehr darauf, den Wanderungssinn der Ionen eindeutig festzulegen und damit die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen zu erweitern und zu ergänzen.

b) Überführungsversuche an $Li_2[Zn(BH_4)_4]$

Die Bestimmung der Überführungszahlen nach W.HITTORF [40] im nichtwässrigen und nicht protonenaktiven System bereitete grosse Schwierigkeiten, die im experimentellen Teil ausführlich beschrieben werden.

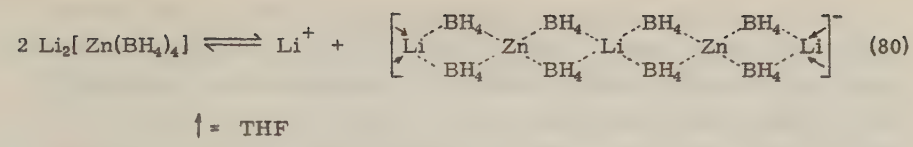
Nach den Untersuchungen von G.KORTÜM und A.WELLER [43] ist die Überführungszahl vom Dissoziationsgrad unabhängig. Die Solvatation der Ionen verursacht bei Konzentrationen oberhalb von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter einen Fehler von ungefähr 1 %, so dass die Solvatation im wesentlichen unberücksichtigt bleiben kann.

Bei den Überführungsversuchen an Lösungen von $Li_2[Zn(BH_4)_4]$ in THF fanden wir, dass das Zink als Bestandteil eines Anions wandert, da die Konzentration des Zinks im Kathodenraum gegenüber der ursprünglichen Lösung abnimmt, im Anodenraum dagegen zunimmt (Versuche 20 und 21).

Damit ist ein eindeutiger Beweis für die komplexe Natur des Di-lithium-tetraboranato-zinkats gemäss

$$Li_2[Zn(BH_4)_4] \longrightarrow Li^+[LiZn(BH_4)_4]^- \qquad (79)$$

gegeben, da aus der Leitfähigkeitsmessung im untersuchten Konzentrationsbereich (0.1-0.01 Mol/Liter) auf eine Dissoziation gemäss Gleichung (79) geschlossen werden kann, und man annehmen muss (vgl. S. 35), dass sich an das $[LiZn(BH_4)_4]^-$-Ion ein Mol $Li_2[Zn(BH_4)_4]$ anlagert:



Bei der Elektrolyse der Lithium-zink-boranatlösung entwickelt sich an der Anode ein Gas, vermutlich Wasserstoff. Dieses reisst im Verlaufe der Elektrolyse, insbesondere bei langer Versuchsdauer, Lösungsmittel (THF) mit, so dass die Bestimmung der Überführungszahl nach der üblichen Methode durch Auswägen des Kathoden- und Anodenraums nicht angewendet werden kann. Das von uns gewählte Verfahren ist im experimentellen Teil beschrieben und begründet.

Der Entladungsprozess an der Anode erfolgt wohl nach

$$[LiZn(BH_4)_4]^- \longrightarrow [LiBH_4 \cdot Zn(BH_4)_2] + \frac{1}{2}(BH_3)_2 + \frac{1}{2}H_2 + \ominus, \qquad (81)$$

während an der Kathode im wesentlichen Li metallisch abgeschieden wird:

$$\ominus + Li^+ \cdot n\,THF \longrightarrow n\,THF + Li. \qquad (82)$$

Inwieweit Zn kathodisch abgeschieden wird, lässt sich aus experimentellen Gründen nicht eindeutig entscheiden. Ob nun auch Zink mit an der Kathode metallisch abgeschieden wird oder nicht, spielt für unsere Betrachtungen keine Rolle, weil die Überführungszahl unabhängig vom Elektrodenvorgang ist. Sie bezieht sich nur auf die Verhältnisse im Innern der Lösung und der insgesamt durchflossenen Strommenge. Ob sich an der Kathode quantitativ Lithium abscheidet, oder auch etwas Zink, hängt im wesentlichen von der Stabilität des Komplexes und der Zersetzungsspannung ab.

c) Überführungsversuche an Zinkboranat

Aus den Leitfähigkeitsuntersuchungen an Zinkboranatlösungen in THF folgt ein Ionenbildungsmechanismus unter Beteiligung von zwei Zinkboranat-Molekülen (Gleichungen 67, 68). Dieser lässt sich nur so verstehen, dass Zinkboranat als Autokomplex in Lösung vorliegt. Die Tendenz zur Bildung von Eigenkomplexen ist bei den Halogeniden der Elemente der II.Nebengruppe des Periodensystems in wässriger Lösung eine allgemeine Erscheinung [44, 45, 46]. Deshalb nimmt es nicht Wunder, dass auch das Zinkboranat autokomplexer Natur ist, was wiederum zeigt, dass man die BH_4^--Gruppe als Pseudohalogenid auffassen kann.

Um das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen zu überprüfen, haben wir die Überführungszahlen für Zinkboranat in THF bei 18°C in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht.

Zunächst setzten wir ein Zinkboranat ein, das aus einem über die $NaOCH_3$-$ZnCl_2$-Reaktion gewonnenen Zinkmethoxid und Diboran dargestellt worden war (Versuch 7, Diplomarbeit und Versuch 22). Das Verhältnis OH^- : Zn : B betrug 2.3 : 1 : 2.3, das Zinkboranat enthielt also noch einen geringen Überschuss an Alkali und Bor. Die Leitfähigkeit der 0.098m Lösung betrug $5.65 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$. Diese relativ hohe Leitfähigkeit lässt auch hier das Vorliegen eines Komplexes vermuten.

Bei der Bestimmung der Überführungszahl dieser Lösung ergab sich eine Zunahme des Zinkgehaltes im Anodenraum gegenüber der ursprünglichen Lösung. Dieses, mehr als Vorversuch zu wertende, Experiment zeigt, dass bereits ein kleiner $NaBH_4$-Überschuss genügt, damit das Zink anionisch wandert +) (Versuch 22).

Reine Zinkboranat-Lösungen leiten den elektrischen Strom in THF schlecht. Die Durchführung eines Überführungsversuches erfordert deshalb eine beträchtliche Zeitspanne. Lange Versuchszeiten haben jedoch nach G.KORTÜM und A.WELLER [43] keinen Einfluss auf die Überführungsversuche, vorausgesetzt, dass erschütterungsfrei gearbeitet wird (Versuche 23a-c).

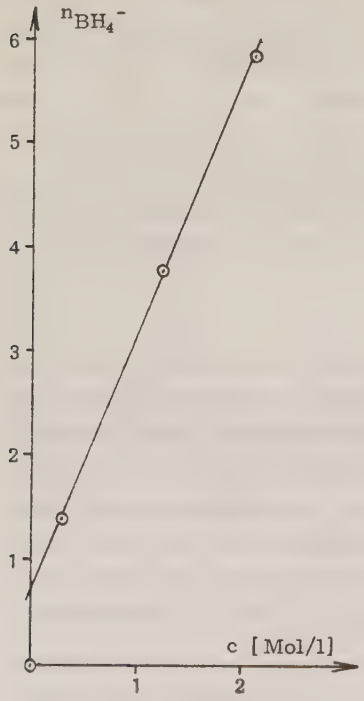


Abb. 4

Die Überführungszahl des Boranatanions n_A in Abhängigkeit von der Konzentration c

Wie man aus nebenstehender Figur (Abb. 4) ersehen kann, nimmt die Überführungszahl des Boranat-Anions n_A mit steigender Konzentration beachtlich zu. Hieraus folgt eindeutig, dass Zinkboranat in Tetrahydrofuran-Lösung als Autokomplex vorliegt, wobei sich mit steigender Konzentration das Gleichgewicht zugunsten der Autokomplexbildung verschiebt.

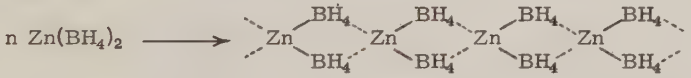
Aus experimentellen Gründen sind verdünnte Lösungen ($c < 0.25$ Mol/Liter) nicht mehr exakt genug zu untersuchen, da die Konzentrationsverschiebungen auch nach langen Elektrolysezeiten als Folge des geringen Stromdurchgangs analytisch nur sehr ungenau erfasst werden können, weshalb der einfache, durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesene Dissoziationsmechanismus (Gl. 69) durch Überführungsversuche nicht mehr bestätigt werden konnte. Extrapoliert man die Gerade in Abb. 4 auf unendliche Verdünnung $c = 0$, so ergibt sich approximativ eine Überführungszahl des BH_4^--Anions von $n_A = 0.7$.

+) H.NÖTH [1] fand bei der konduktometrischen Titration von $LiBH_4$ mit $Zn(BH_4)_2$ Äquivalenzpunkte bei den Molverhältnissen $LiBH_4 \cdot Zn(BH_4)_2 = 1:4$; 1:3; 1:1 und 2:1. Beim Molverhältnis 1:4 ist Zn : B = 1.00 : 2.25, was etwa der hier eingesetzten, Zn : B = 1 : 2.3 allerdings $NaBH_4$ statt $LiBH_4$ enthaltenden, "Zinkboranat-Lösung" entspricht.
Eventuell ist auch ein Komplex $NaBH_4 \cdot 4\ Zn(BH_4)_2$ in Lösung beständig. Eine konduktometrische Bestätigung ist allerdings wegen der Schwerlöslichkeit des $NaBH_4$ in Äther oder THF nicht ohne weiteres zu erbringen.

3. Diskussion der Ergebnisse

Zinkboranat liegt in Tetrahydrofuran-Lösung weitgehend undissoziiert vor. Die geringe Leitfähigkeit lässt auf einen Ionenbildungsmechanismus schliessen, der in verdünnter Lösung einer einfachen Dissoziation in 2 Ionen entspricht, dem eine Autokomplexbildung überlagert ist, die bei grösseren Konzentrationen vorherrschend wird. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen werden durch die Bestimmung der Überführungszahl des Zinkboranats bestätigt. Damit sind die Ionenbildungschemismen nach (67) (68) weitgehend gesichert, da nur sie den experimentellen Ergebnissen gerecht werden.

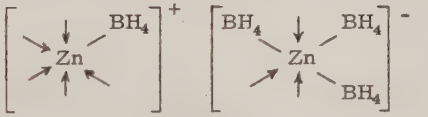
Auf Grund der Koordinationszahl 4 bzw. 6 des Zinks lässt sich folgende allgemeine Betrachtung der Komplexhydrid-Bildung ableiten. Zinkboranat liegt in Lösung assoziiert vor. Unter den denkbaren, sterisch möglichen Assoziationen erscheint eine lineare Kombination begünstigt zu sein:



(83)

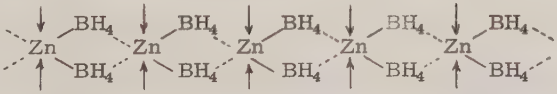
Da das Zinkboranat letztlich als kristallines Di-tetrahydrofuranat isoliert werden kann, ist anzunehmen, dass es auch in Lösung solvatisiert vorliegt. Dies ist durch Schalenerweiterung zur Koordinationszahl 6 (sp^3d^2-Konfiguration) möglich:

für den Autokomplex in Lösung



↑ = THF (84)

für das feste $Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,THF$

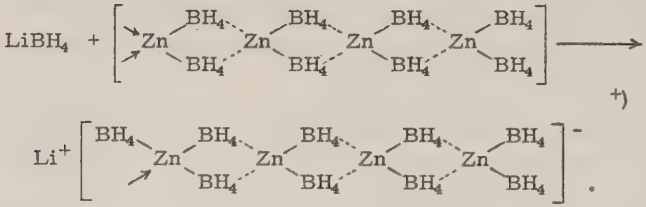


(85)

Dies ist schematisch in obigen Formelbildern angegeben. Dabei ist es nicht notwendig, dass die Assoziation über die Boranat-Gruppe eine rein symmetrische Verteilung ergibt, vielmehr wird eine in "Brücke" stehende Boranat-Gruppe einem Zinkatom mehr zugeordnet sein als einem anderen. Der mittlere Assoziationsgrad ist nicht bekannt und wurde wegen der extremen Empfindlichkeit der Zinkboranat-Lösungen gegenüber Feuchtigkeit durch Ebullioskopie nicht bestimmt.

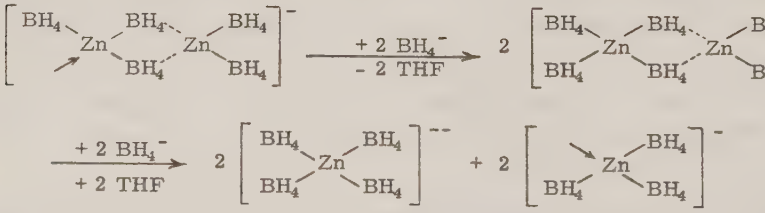
Zwischen mittlerer Assoziation der Moleküle und der zur Ionenpaarbildung notwendigen Zahl von Boranatmolekülen ist wohl zu unterscheiden, so dass die eine nicht erlaubt, Voraussagen über die andere zu machen. Als Beispiel sei $LiBH_4$ angeführt. Es liegt nach Messungen von W.GÖSELE [47] und H.NÖTH [1] in Äther dimer gelöst vor, während für die Ionenpaarbildung wahrscheinlich 8 Moleküle [34] erforderlich sind.

Die Bildung der Komplex-Anionen durch Zusatz von Alkaliboranat zur Zinkboranat-Lösung dürfte im wesentlichen auf einen Abbau der Zinkboranat-Assoziate zurückzuführen sein. Im Falle des $LiBH_4$ lagert sich eine BH_4^--Gruppe an ein Vierassoziat an, was sich in der konduktometrischen Titration durch ein Leitfähigkeitsmaximum $LiBH_4 : Zn(BH_4)_2 = 1 : 4$ kundtut:



+) (86)

Durch Zusatz von weiteren BH_4^- wird das schwächer gebundene THF durch BH_4^- verdrängt, so dass es als Folge der durch weitere Anhäufung elektrischer Ladung, die über die Solvatation nicht mehr genügend ausgeglichen werden kann, zum Assoziatabbau und letztlich zur Bildung von Boranato-zinkat-Ionen kommen kann (↑ = THF):



(87)

Diese Anionen können nun ihrerseits über Alkalikationenbrücken assoziieren.

Auf Grund dieser Überlegungen sind im System der Alkalizinkboranate folgende Anionen zu erwarten:

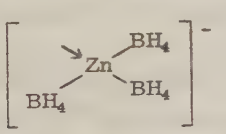
+) Um die Formeln übersichtlich zu gestalten, wurden die gebundenen Solvatmolekeln weggelassen.

$Zn_4(BH_4)_{10}^{--}$ $Zn_3(BH_4)_8^{--}$ $Zn_2(BH_4)_5^{-}$ $Zn(BH_4)_4^{--}$

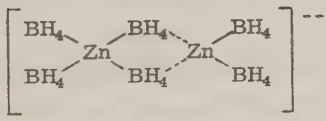
$Zn_4(BH_4)_9^{-}$ $Zn_2(BH_4)_6^{--}$ $Zn(BH_4)_3^{-}$

In dieser Reihe sind die Anionen $[Zn(BH_4)_4]^{--}$, $[Zn(BH_4)_3]^{-}$ und $[Zn_3(BH_4)_8]^{--}$ in Form der Äthersolvate ihrer Alkalisalze isoliert worden.

Das $[Zn(BH_4)_3]^{-}$-Ion ist allerdings insofern zur Diskussion offen, da es nach obigem Schema unsymmetrisch wäre und durch Dimerisierung zu $[Zn_2(BH_4)_6]^{--}$-Ion symmetrisch würde:



bzw.



(88)

Diese kurze Ausführung zeigt, wie problematisch die Frage der Struktur des Bindungszustandes der BH_4^{-}-Gruppe in den Tripelhydriden immer noch ist. Die Hypothese einfacher Hydridwasserstoffbrücken zwischen Zentralatom und der Boranat-Gruppe erscheint vorerst mit weniger Voraussetzungen behaftet zu sein, als die Annahme der Wasserstoffresonanzbrückenbindung. Mit welchen Problemen die Bindung der Boranatgruppe in den verschiedenen Metallboranaten verbunden ist, zeigt z.B. die kernmagnetische Untersuchung des $Al(BH_4)_3$ [48], nach der alle H-Atome der Boranat-Gruppe gleichwertig sind, obgleich auf Grund von Neutronenbeugungsuntersuchungen eine Wasserstoffresonanzbrückenbindung gesichert ist [49].

V. Darstellung und Reaktionen von Cadmiumboranat

1. Versuche zur Darstellung von Cadmiumboranat durch doppelte Umsetzung

Im Jahre 1952 berichteten E.WIBERG u. W.HENLE [50] erstmals über Versuche zur Darstellung eines Cadmiumboranats $Cd(BH_4)_2$ durch doppelte Umsetzung. In Übereinstimmung mit unseren Erfahrungen bei den analogen Umsetzungen der Zinkhalogenide mit den Alkaliboranaten (vgl. S. 8), führten die von W.HENLE beschriebenen Umsetzungen von Cadmiumchlorid und Lithiumboranat fast stets zu komplex gebundenem Cadmiumboranat. In eigenen Versuchen haben wir deshalb die doppelte Umsetzung auf alle Cadmiumhalogenide ($CdCl_2$, $CdBr_2$ und CdJ_2) und auf alle gängigen Alkaliboranate ($LiBH_4$, $NaBH_4$ und KBH_4) ausgedehnt.

a) Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat

α) Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 2

Cadmiumchlorid und ätherische Lösungen von Lithiumboranat wurden im Molverhältnis 1 : 2 bei Raumtemperatur umgesetzt. Zahlreiche Versuche und Analysen beweisen, dass die erhaltenen Lösungen hierbei nie halogenidfrei werden. Das in Lösung resultierende Molverhältnis Cd : Cl variiert von Ansatz zu Ansatz stark. Eigenartigerweise lässt sich der Borwert und der Wert für die Gesamtalkalität nicht in ein rationales, ganzzahliges Verhältnis zum Cadmium- oder Chloridwert bringen. Demnach ist also eine Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 2 nicht geeignet, Cadmiumboranat oder definierte Halogeno-Komplexe von Cadmiumboranat darzustellen. Vielmehr bilden sich offenbar Komplexe stark verschiedener Zusammensetzung (Versuch 24).

β) Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 4

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Umsetzungen, werden bei der Reaktion von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 4 in Äther halogenidfreie Lösungen erhalten. Die Analyse bestätigt einen Umsatz im Sinne der Gleichung

$$CdCl_2 + 4\ LiBH_4 \longrightarrow Li_2[Cd(BH_4)_4] + 2\ LiCl. \qquad (89)$$

Hierbei kann allerdings, da nur die ätherische Lösung analysiert wurde, nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass dem Boranato-cadmiat die in der Gleichung angeführte Formel zukommt. Es ist nämlich auch möglich, dass in der Lösung ein 1:1-Gemisch von $LiBH_4$ mit $Li[Cd(BH_4)_3]$ vorliegt. Die schlechte Ausbeute von nur 5.2% ist wohl darauf zurückzuführen, dass eine zu konzentrierte Lithiumboranatlösung eingesetzt wurde und sich infolgedessen metallisches Cadmium abschied (Versuch 25).

b) Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Natriumboranat im Molverhältnis 1 : 4 in Tetrahydrofuran

Wesentlich höhere Ausbeuten (76.3%) erhält man, wenn Cadmiumchlorid mit Natriumboranat zur Umsetzung gelangt (Versuch 26). Die Analyse zeigte deutlich, dass sich nur 3 Mol Natriumboranat mit 1 Mol Cadmiumchlorid umgesetzt haben, gemäss

$$CdCl_2 + 3\ NaBH_4 \longrightarrow Na[Cd(BH_4)_3] + 2\ NaCl, \qquad (90)$$

obwohl 4 Mol Natriumboranat eingesetzt wurden.

Die Parallele zur entsprechenden Zinkverbindung ist auffallend, denn es bildet sich auch beim Zink kein Komplex der Formel $Na_2[Zn(BH_4)_4]$ (vgl. Diplomarbeit L.WINTER [4], Versuch 4). Die Reaktion wurde in THF als Lösungsmittel durchgeführt. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Lösung war so gut, dass sie zur Bestimmung der Wanderungsrichtung der Cadmium-Ionen im Überführungsapparat herangezogen wurde. Es sei vorweggenommen, dass das Cadmium in dieser Lösung anodisch wandert. Damit ist bewiesen, dass es tatsächlich in einem Anionenkomplex $[Cd(BH_4)_3]^-$ vorhanden ist (Versuch 44). Auch wenn man Cadmiumchlorid mit Natriumboranat im Molverhältnis 1 : 3 umsetzt, (Versuch 27) erhält man wieder das Natrium-triboranato-cadmiat $Na[Cd(BH_4)_3]$.

c) Umsetzung von Cadmiumbromid mit Natriumboranat und Kaliumboranat in Tetrahydrofuran

Cadmiumbromid reagiert mit Natriumboranat oder Kaliumboranat, auch wenn sie im Molverhältnis 1 : 10 eingesetzt werden, wegen der schlechten Löslichkeit der Salze in THF, nur ausserordentlich langsam. Alle Lösungen enthielten Halogenid und waren kaum hydridaktiv. Trotz langer Reaktionszeiten war der Cadmiumgehalt der Lösungen derart gering, dass es nicht ratsam ist, diese Versuche mit den unterschiedlichen Analysendaten anzuführen. Gewiss ist, dass eine Darstellung von Cadmiumboranat auf diesem Wege kaum möglich sein kann.

d) Umsetzung von Cadmiumjodid mit Lithiumboranat in Tetrahydrofuran

Während es bei den vorstehend beschriebenen Versuchen zur Darstellung von Cadmiumboranat nicht möglich ist, die Reaktionen konduktometrisch oder mittels einer anderen physikalischen Methode zu verfolgen, da die Einstellung der Gleichgewichte nur langsam vor sich geht, trifft dies für die Reaktion von Cadmiumjodid mit Lithiumboranat in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel nicht zu. Diese Umsetzung ist präparativ schwierig zu verfolgen, da sowohl die Ausgangsstoffe als auch die zu erwartenden Reaktionsprodukte in dem Lösungsmittel gut löslich sind. Deshalb erwarteten wir uns von der konduktometrischen Verfolgung der Reaktion eine Aufklärung des Reaktionsverlaufes (Versuch 28).

Aus Abbildung 5 (S. 48) erkennt man deutlich ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit beim Molverhältnis 1 : 1. Die spezifische Leitfähigkeit hat sich beim Molverhältnis 1 : 1 gegenüber der spezifischen Leitfähigkeit von Cadmiumjodid um eine Zehnerpotenz vergrössert. Es erfolgt also keine Reaktion nach

$$CdJ_2 + LiBH_4 \longrightarrow CdJ(BH_4) + LiJ, \qquad (91)$$

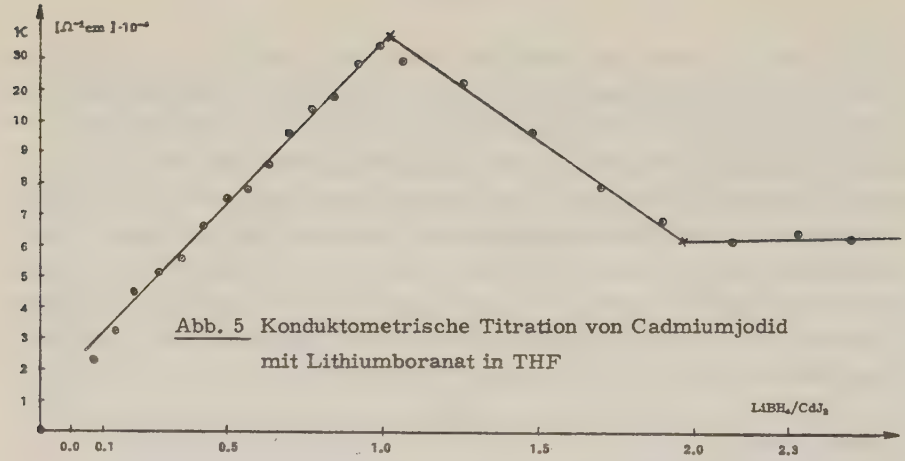


Abb. 5 Konduktometrische Titration von Cadmiumjodid mit Lithiumboranat in THF

sondern es entsteht ein Lithium-di-jodo-boranato-cadmiat gemäss

$$CdJ_2 + LiBH_4 \longrightarrow Li[CdJ_2(BH_4)], \qquad (92)$$

da sich nur so der starke Leitfähigkeitsanstieg erklären lässt. Ein schwacher Knickpunkt in der Leitfähigkeitskurve beim Molverhältnis 1 : 2 weist möglicherweise auf die Existenz des Komplexes $Li_2[CdJ_2(BH_4)_2]$ hin. Es ist möglich, dass je nach Konzentration folgende Gleichgewichtsreaktionen vorliegen;

$$Li_2[CdJ_2(BH_4)_2] \rightleftharpoons Li[CdJ(BH_4)_2] + LiJ \qquad (93)$$

$$Li_2[CdJ_2(BH_4)_2] \rightleftharpoons Cd(BH_4)_2 + 2\,LiJ, \qquad (94)$$

denn der geringe Leitfähigkeitsanstieg (siehe Abb. 5) lässt vermuten, dass auch die Zahl der leitenden Teilchen zugenommen hat.

e) Umsetzung von Cadmiumjodid mit Natriumboranat und Kaliumboranat

Da sich bei der konduktometrischen Titration ein Komplex bildete, war es naheliegend, analoge Umsetzungen unter Verwendung von Natriumboranat und Kaliumboranat, die in Tetrahydrofuran allerdings unlöslich sind, durchzuführen. Trotz eines Überschusses der Alkaliboranate und der Unlöslichkeit des zu erwartenden Alkalijodids, wurden keine verwertbaren Resultate erhalten.

2. Darstellung von Cadmiumboranat durch Umsetzung von Dimethyl-cadmium- und von Cadmiummethoxid mit Diboran

a) Darstellung aus Dimethyl-cadmium und Diboran

Zunächst versuchten wir, Cadmiumboranat aus Dimethyl-cadmium und Diboran in Äther direkt nach

$$2\ CdMe_2 + 3\ B_2H_6 \longrightarrow 2\ Cd(BH_4)_2 + B_2H_2Me_4 \qquad (95)$$

darzustellen. Die Hydrolyse der Reaktionsprodukte ergab aber ein Molverhältnis von Cd : B : OH^- = 1.0 : 1.5 : 2.0 und nicht von 1.0 : 2.0 : 2.0, wie es für Cadmiumboranat, wenn es nach

$$Cd(BH_4)_2 + 8\ H_2O \longrightarrow Cd^{++} + 2\ OH^- + 2\ B(OH)_3 + 8\ H_2 \qquad (96)$$

hydrolysiert, zu erwarten ist. Der Borwert ist zu niedrig, was auf die Verunreinigung der Verbindung durch $MeCd(BH_4)$ oder $HCd(BH_4)$ hinweist. Das beobachtete Molverhältnis deutet auf ein 1:1-Gemisch von Cadmiumboranat mit $MeCd(BH_4)$ oder $HCd(BH_4)$ hin. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, dass der nucleophile Angriff des Diborans B_2H_6 bzw. des Borans BH_3 an der Cadmium-Kohlenstoff-Bindung zwar in der gewünschten Richtung vor sich geht, dass aber andererseits rückläufig durch die gebildeten Methyldiborane auch eine Methylierung der Boranatgruppe in einer Art Gleichgewichtsreaktion stattfinden kann. Entfernt man nun alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum, so destilliert zunächst die leichtestflüchtige Komponente, das Diboran, ab; es folgen dem Methyldiboran die höher methylierten Diborane mit dem Äther. Erfolgt die Gleichgewichtseinstellung der Methyldiborane untereinander, so reichern sich die höher methylierten Diborane in der restlichen Lösung an, so dass eine verstärkte Methylierung der Boranatgruppe durch diese Konzentrationserhöhung möglich ist. Auch die Bildung der selbstentzündlichen Methyldiborane macht sich bei Umsetzungen dieser Art, die man, wie später gezeigt wird, mit einfachen Laborgeräten durchführen kann, störend bemerkbar (Versuche 29 und 30).

b) Darstellung aus Cadmium-methoxid und Diboran

Versucht man Cadmiumboranat nach W.HENLE [50] durch doppelte Umsetzung darzustellen, oder versucht man es durch Umsetzung von Dimethyl-cadmium mit Diboran zu gewinnen, so ist aus den bisher beschriebenen Versuchen zu entnehmen, dass diese Verfahren zur Darstellung von reinem Cadmiumboranat bestimmt nicht geeignet sind.

Auch das von O.KLEJNOT [3] beschriebene Verfahren zur Darstellung von Cadmiumboranat ist mit bestimmten Fehlerquellen behaftet, die zu einer nicht abtrennbaren Verunreinigung der Boranate, soweit sie zur Komplexbildung neigen, führen kann. Nach dieser Methode stellt man zunächst Cadmiummethoxid durch doppelte Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Natriummethoxid dar

$$2\ NaOMe + CdCl_2 \longrightarrow Cd(OMe)_2 + 2\ NaCl \qquad (97)$$

und setzt das anfallende Reaktionsgemisch in Gegenwart von Tetrahydrofuran mit Diboran nach Gleichung

$$3\ Cd(OMe)_2 + 4\ B_2H_6 \longrightarrow 3\ Cd(BH_4)_2 + 2\ B(OMe)_3 \qquad (98)$$

um.

Auch wenn man die Verbindungen Natriummethoxid und Cadmiumchlorid exakt stöchiometrisch zur Reaktion (97) einsetzt, kann ein geringer Überschuss an Natriummethoxid die Bildung von Natrium-methoxo-cadmiat $Na[\,Cd(OMe)_3]$ nach

$$3\ NaOMe + CdCl_2 \longrightarrow 2\ NaCl + Na[\,Cd(OMe)_3] \qquad (99)$$

hervorrufen, so dass sich bei der Umsetzung mit Diboran ein Natrium-triboranato-cadmiat gemäss

$$Na[\,Cd(OMe)_3] + 2\ B_2H_6 \longrightarrow Na[\,Cd(BH_4)_3] + B(OMe)_3 \qquad (100)$$

bildet.

Hat man aber einen geringen Natriummethoxid-Unterschuss, so wird das Boranat halogenidhaltig:

$$NaOMe + CdCl_2 \longrightarrow Na[\,CdCl_2(OMe)] \qquad (101)$$

$$3\ Na[\,CdCl_2(OMe)] + 2\ B_2H_6 \longrightarrow 3\ Na[\,CdCl_2(BH_4)] + B(OMe)_3 \qquad (102)$$

Hinzu kommt noch, dass das nach Gleichung (97) entstandene Cadmium-methoxid $Cd(OMe)_2$ mit NaCl oder NaOMe zu $Na[\,CdCl(OMe)_2]$ oder $Na[\,Cd(OMe)_3]$ reagieren kann, was unter Umständen zur Bildung von $Na[\,CdCl(BH_4)_2]$ oder $Na[\,Cd(BH_4)_3]$ führt. Die hier beschriebenen Verhältnisse sind denen der entsprechenden Zinkverbindungen (vgl. Seite 12) analog. Es muss deshalb von vorneherein ein reines Cadmiummethoxid in die Reaktion nach Gleichung (98) eingesetzt werden.

Komplexfreies, reines Cadmiummethoxid erhält man durch Umsetzung von Dimethyl-cadmium mit absolutiertem Methanol gemäss:

$$CdMe_2 + 2\ MeOH \longrightarrow Cd(OMe)_2 + 2\ MeH \qquad (103)$$

(Versuch 31).

Die Darstellung von reinen Cadmiumboranat ist nun nicht mehr schwierig, wenn man frisch bereitetes Cadmiummethoxid unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit Diboran nach

$$3\ Cd(OMe)_2 + 4\ B_2H_6 \longrightarrow 3\ Cd(BH_4)_2 + 2\ B(OMe)_3 \qquad (98)$$

reagieren lässt (Versuch 32). Als Lösungsmittel hat sich Tetrahydrofuran bewährt, weil sich sowohl Diboran als auch Cadmiumboranat gut darin lösen. Die Löslichkeit von Cadmiumboranat in Äther ist wesentlich geringer. Die Kühlung mit einer guten Eis-Kochsalz-Mischung ist notwendig, da bei der bei Raumtemperatur und in Ätherlösung durchgeführten Reaktion (98) kein Cadmiumboranat, sondern nur metallisches Cadmium erhalten wird (Versuch 33), entsprechend einer Zersetzung des Cadmiumboranats, oder einer der hydridhaltigen Zwischenprodukte:

$$Cd(BH_4)_2 \longrightarrow Cd + H_2 + B_2H_6 \qquad (104)$$

Die Vorteile gegenüber den vorstehend genannten anderen Darstellungsmethoden sind:

1) Deutliche Erkennung des Endpunktes der Reaktion an der Auflösung des eingesetzten Cadmiummethoxids.
2) Quantitativer Umsatz; keine Komplexbildung. Man erhält ein reines Produkt von Cadmiumboranat-mono-tetrahydrofuranat mit genau definiertem Schmelzpunkt. Der entstandene Borsäure-tri-methylester lässt sich leicht entfernen und ist nicht selbstentzündlich.
3) Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen erfolgt keine Metallabscheidung.
4) Das Präparat kann in normalen Laboratoriumsgeräten rasch und leicht dargestellt werden.

c) Cadmiumboranat-mono-tetrahydrofuranat

Zieht man die Hauptmenge Tetrahydrofuran aus einer Lösung von Cadmiumboranat in Tetrahydrofuran ab, so scheiden sich beim Abkühlen mit "Tri"/CO_2 schöne durchsichtige Würfel ab. Beim Versuch, sie zu isolieren, verwitterten

sie und wurden trübe. Möglicherweise war dies ein Tetra-tetrahydrofuranat von Cadmiumboranat. Engt man die Lösung an der Wasserstrahlpumpe unter Feuchtigkeitsausschluss weiter ein, so bilden sich farblose, undurchsichtige Kristalle. Der Gehalt an Tetrahydrofuran liegt zwischen 3 und 4 Mol Tetrahydrofuran pro Mol Cadmiumboranat. Wegen der Analogie zum $CdJ_2 \cdot 3\,THF$ (vgl. Seite 54) vermuten wir, dass ebenfalls ein Addukt von 3 Mol THF an Cadmiumboranat vorliegt und stabil ist.

Um zu einem Cadmiumboranat mit definiertem Tetrahydrofurangehalt zu gelangen, wurde das $Cd(BH_4)_2 \cdot 3.56\,THF$ noch weitere 2 Stunden im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Die so erhaltenen Kristalle schmolzen bei 66°C, zersetzten sich unter Dunkelfärbung bei 73-74°C und besassen die Zusammensetzung eines Mono-tetrahydrofuranats von Cadmiumboranat (Versuch 34). Es reagiert mit Wasser heftig unter Wasserstoffentwicklung und Metallabscheidung, wobei meistens Selbstentzündung eintritt. Die Kristalle verbrennen mit grüner Flamme. Bei Feuchtigkeitsausschluss sind sie ziemlich stabil.

d) Das IR-Spektrum von Cadmiumboranat-mono-tetrahydrofuranat

Vom Cadmiumboranat-mono-tetrahydrofuranat $Cd(BH_4)_2 \cdot THF$ wurde ein Infrarot-Spektrum angefertigt. Die Banden liegen bei

3390 cm^{-1}	mst	entsprechend einer	OH-Valenzschwingung
2900 cm^{-1}	s	"	C-H-Valenzschwingung
2360 cm^{-1}	st	"	B-H-Valenzschwingung
2270 cm^{-1}	sst	"	B-H-Valenzschwingung
2200 cm^{-1}	sst	"	B-H-Valenzschwingung
1615 cm^{-1}	s	"	C-H-Deformationsschwingung
1120 cm^{-1}	sst	"	BH_2-Deformationsschwingung

Man erkennt, dass dieses Spektrum dem des Zinkboranats sehr ähnlich ist. Die B-H-Valenzschwingungen liegen beim $Zn(BH_4)_2 \cdot 2\,THF$ bei 2365, 2263 und 2202 cm^{-1}. Die B-H-Deformationsschwingung bei 1140 cm^{-1}. In beiden Fällen fehlt im IR-Spektrum eine Metall-Wasserstoff-Bor-Brückenschwingung, die bei ungefähr 1800 bis 2000 cm^{-1} zu erwarten wäre. Die Spektren für Zink- und Cadmiumboranat wurden als Kaliumbromid-Presslinge aufgenommen. Wie aber eine Aufnahme von Zinkboranat-di-tetrahydrofuranat in Nujol (vgl. Seite 15) zeigt, ist die Verbindung nicht polar aufgebaut, obgleich auch hier die Aufnahmen in Kaliumbromid nur die IR-aktiven Banden eines salzartigen Boranats zeigen. Es ist deshalb die Vermutung berechtigt, dass auch beim Cadmiumboranat Wasserstoffbrückenbindungen auftreten.

3. Reaktionen von Cadmiumboranat

Wie auf Seite 52 beschrieben, bildet Cadmiumboranat mit Tetrahydrofuran ein stabiles Mono-tetrahydrofuranat $Cd(BH_4)_2 \cdot THF$. Analog dem Zinkboranat sollte man nun erwarten, dass auch Cadmiumboranat mit Aminen zu Komplexverbindungen $Cd(BH_4)_2 \cdot n\,Amin$ reagiert. Bei den Cadmiumhalogeniden sind in der Literatur [51] Aminate mit der maximalen Koordinationszahl 6 beschrieben, wenn bei Raumtemperatur und 760 Torr gearbeitet wird. Gleiches ist deshalb von Cadmiumboranat zu erwarten. Interessant ist, ob diese Aminate auch in ihren physikalischen Eigenschaften den Aminaten des Zinkboranats gleichen. Wir haben aus diesem Grunde Cadmiumboranat mit zwei starken LEWIS-Basen, nämlich Pyridin und Ammoniak, umgesetzt.

a) Darstellung von Cadmiumboranat-tri-pyridinat

Zur Darstellung von Cadmiumboranat-tripyridinat $Cd(BH_4)_2 \cdot 3\,Py$ geht man von einer reinen Cadmiumboranatlösung in Tetrahydrofuran und wasserfreiem Pyridin aus:

$$Cd(BH_4)_2 \cdot n\,THF + 3\,Py \longrightarrow Cd(BH_4)_2 \cdot 3\,Py + n\,THF. \qquad (105)$$

Da zunächst nicht bekannt war, wieviel Mol Pyridin pro Mol Cadmiumboranat gebunden werden, wurde Cadmiumboranat mit etwa 6 Mol Pyridin umgesetzt. Eine grössere Pyridinmenge erwies sich als ungünstig, da überschüssiges Pyridin selbst im Hochvakuum nur sehr langsam abgezogen werden kann. Versucht man ausserdem das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpenvakuum abzuziehen, um die Komplexverbindung abzuscheiden, so trat jedesmal Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Cadmium ein. Deshalb wurde der Pyridinkomplex durch langsame Zugabe von trockenem Petroläther (Kp. 50-60°C) zur Lösung ausgefällt. Die Umsetzung vollzieht sich ohne Wärmeentwicklung. Alle verwendeten Substanzen müssen dabei absolut wasserfrei sein, da sonst sofort Zersetzung unter Metallabscheidung erfolgt.

Das Cadmiumboranat-tripyridinat ist eine feinkristalline, farblose Substanz, die bei 75-76°C schmilzt und bei weiterem Erhitzen langsam graustichig wird. Ein scharfer Zersetzungspunkt ist nicht erkennbar. Mit Wasser zersetzt sie sich unter starker Wasserstoffentwicklung. Sie verbrennt mit grüner, russender Flamme. Die Substanz ist auch unter Stickstoff bei Raumtemperatur nicht lange haltbar (Versuch 35).

b) Darstellung von Cadmiumboranat-hexa-ammoniakat

Leitet man in eine reine Cadmiumboranatlösung in Tetrahydrofuran trockenes Ammoniakgas ein, so bildet sich in schwach exothermer Reaktion ein Cadmiumboranat-hexa-ammoniakat, das im Gegensatz zu Cadmiumboranat-tri-pyridinat in Tetrahydrofuran schwerlöslich ist und bei der Reaktion ausfällt:

$$Cd(BH_4)_2 \cdot n\,THF + 6\,NH_3 \longrightarrow Cd(BH_4)_2 \cdot 6\,NH_3 + n\,THF. \quad (106)$$

Es ist eine farblose, feinkristalline Substanz. Unter Stickstoff lässt sie sich einige Tage aufbewahren und riecht dabei stark nach Ammoniak. Möglicherweise wird dabei das Hexamminat zu niederen Amminaten (Tetra-amminat, Diamminat) abgebaut. In Wasser löst sich die Verbindung unter Wasserstoffentwicklung. Bei Zusatz von Säure entwickelt sich nochmals Wasserstoffgas. Ein definierter Schmelz- oder Zersetzungspunkt konnte nicht bestimmt werden, da sich die Substanz langsam zersetzte bzw. graustichig wurde (Versuch 36).

4. Darstellung von Vergleichskomplexen der Cadmiumhalogenide

Um auch beim Cadmiumboranat zu zeigen, dass die Boranatgruppe der Halogenidgruppe vergleichbar ist, versuchten wir, zu den eben beschriebenen Cadmiumboranat-Verbindungen, analoge Cadmiumhalogenid-Verbindungen darzustellen. Das einzige Cadmiumhalogenid aber, das in Tetrahydrofuran löslich ist, ist Cadmiumjodid. Alle anderen Halogenide sind weder in Äther noch in Tetrahydrofuran löslich (das Cadmiumfluorid blieb dabei unberücksichtigt!). Es konnten also nur Cadmiumjodid-Komplexe dargestellt werden. Der Vergleich von Cadmiumboranat mit den Cadmiumhalogeniden ist somit recht unvollkommen.

a) Cadmiumjodid-tri-tetrahydrofuranat

Löst man wasserfreies Cadmiumjodid in Tetrahydrofuran bis zur Sättigung und erwärmt dabei auf 50°C, so scheiden sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur schöne farblose Kristalle ab. Auf Grund der Analyse handelt es sich um ein Cadmiumjodid-tri-tetrahydrofuranat (Versuch 37):

$$CdJ_2 + 3\,THF \longrightarrow CdJ_2 \cdot 3\,THF \quad (107)$$

b) Cadmiumjodid-mono-tetrahydrofuranat

Gibt man, ohne zu erwärmen, auf eine absolut wasserfreie Cadmiumjodid-Lösung in Tetrahydrofuran wasserfreien Petroläther, so scheiden sich sofort farblose Blättchen ab. Die Analyse zeigt, dass es sich dabei um das Mono-tetrahydrofuranat von Cadmiumjodid handelt (Versuch 38):

$$CdJ_2 + THF \longrightarrow CdJ_2 \cdot THF. \qquad (108)$$

c) Cadmiumjodid-tri-pyridinat

Ein Pyridinaddukt von Cadmiumjodid erhält man, wenn zu einer gesättigten, wasserfreien Cadmiumjodidlösung in Tetrahydrofuran vorsichtig Pyridin zugetropft wird. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der auch nach dem Waschen mit absolutiertem Petroläther schwach nach Pyridin riecht.

$$CdJ_2 + 3\,Py \longrightarrow CdJ_2 \cdot 3\,Py \qquad (109)$$

Die Analyse dieses Niederschlages ist allerdings nicht ganz eindeutig. Die Analysenwerte entsprechen einem Gehalt von 3 bis 4 Mol Pyridin pro Mol Cadmiumjodid (Versuch 39).

d) Cadmiumjodid-hexa-ammoniakat

Leitet man trockenes Ammoniakgas durch eine wasserfreie Cadmiumjodidlösung in Tetrahydrofuran, so scheidet sich sogleich ein Hexammin-cadmiumjodid ab:

$$CdJ_2 + 6\,NH_3 \longrightarrow CdJ_2 \cdot 6\,NH_3. \qquad (110)$$

Es ist eine feste, farblose, feinkristalline Verbindung, die nicht sehr beständig ist und bei längerem Stehen nach

$$CdJ_2 \cdot 6\,NH_3 \longrightarrow CdJ_2 \cdot 4\,NH_3 + 2\,NH_3 \qquad (111)$$

in ein Tetrammin-cadmiumjodid übergeht (Versuch 40).

e) Zusammenfassung

Vergleicht man die eben beschriebenen Komplexe von Cadmiumjodid mit denen des Camiumboranats, so ist eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der Koordinationstendenz festzustellen:

$Cd(BH_4)_2 \cdot$ THF	$CdJ_2 \cdot$ THF
$Cd(BH_4)_2 \cdot 3$ THF	$CdJ_2 \cdot 3$ THF
$Cd(BH_4)_2 \cdot 3$ Py	$CdJ_2 \cdot 3$ Py
$Cd(BH_4)_2 \cdot 6 NH_3$	$CdJ_2 \cdot 6 NH_3$

Die Boranatgruppe lässt sich mit den Halogeniden vergleichen. Die Vergleichsmöglichkeit wird allerdings durch die schlechte Löslichkeit der Cadmiumhalogenide in Äther weitgehend eingeschränkt. Lediglich Cadmiumjodid und Cadmiumboranat sind in Tetrahydrofuran löslich. Cadmiumboranat ist in Äther ebenfalls unlöslich, wie ein Cadmiummethoxid/Diboran-Ansatz in Äther, der äusserer Umstände halber verlustig ging, zeigte. In seinem chemischen Verhalten ist die Boranatgruppe also dem Jodid-Ion ähnlich. Dies steht in Widerspruch zu den beim Zinkboranat gefundenen Resultaten. Wahrscheinlich ist bei einem grösseren Kation auch das Boranat-Anion stärker deformiert.

VI. Elektrochemische Untersuchungen an Cadmiumboranat

1. Leitfähigkeitstitrationen

Für die Existenz von Tripelhydriden des Cadmiums in Lösung spricht, auf Grund früher beschriebener Versuche, sowohl die Verhältnisanalyse der entsprechenden Lösungen, als auch die Tatsache, dass das sonst z.B. in Tetrahydrofuran unlösliche Natriumboranat in einer beträchtlichen Konzentration gelöst ist. Um die Existenz dieser Tripelhydride weiter zu sichern, wurden Leitfähigkeitstitrationen von Cadmiumboranat mit Alkaliboranaten durchgeführt. Der Existenzbeweis für komplexe Metallboranate mittels Leitfähigkeitstitration beruht darauf, dass im Falle einer Komplexbildung nach

$$Cd(BH_4)_2 + m\ MBH_4 \longrightarrow M_m[Cd(BH_4)_{2+m}] \qquad (112)$$

(M = Li, Na) eine starke Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit zu erwarten ist, während sie sich für den Fall, dass die Boranate in Lösung unverändert nebeneinander vorliegen, nur wenig ändern würden, da die Boranate den elektrischen Strom in ihren Ätherlösungen nur schlecht leiten.

Für eine Reaktion im Molverhältnis 1 : 1 sollte beim Molenbruch x = 0.5 ein Maximum der spezifischen Leitfähigkeit auftreten, wenn eine Komplexbildung nach Gleichung (112) mit m = 1 stattgefunden hat. Zur graphischen Darstellung trägt man die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa\,[\Omega^{-1}\,cm^{-1}]$ auf der Ordinate und den Molenbruch

$$x = \frac{n_{Cd(BH_4)_2}}{n_{Cd(BH_4)_2} + n_{MBH_4}}$$

auf der Abszisse auf.

a) Leitfähigkeitstitration von Cadmiumboranat mit Lithiumboranat

Bei der konduktometrischen Titration von Cadmiumboranat mit Lithiumboranat in Äther ist es erforderlich, mit ziemlich verdünnten Lösungen zu arbeiten, da sonst sehr leicht eine Metallabscheidung unter Zersetzung der entstehenden Komplexe erfolgt.

Wie Abbildung 6 zeigt, liegt ein Leitfähigkeitsmaximum im Bereich zwischen

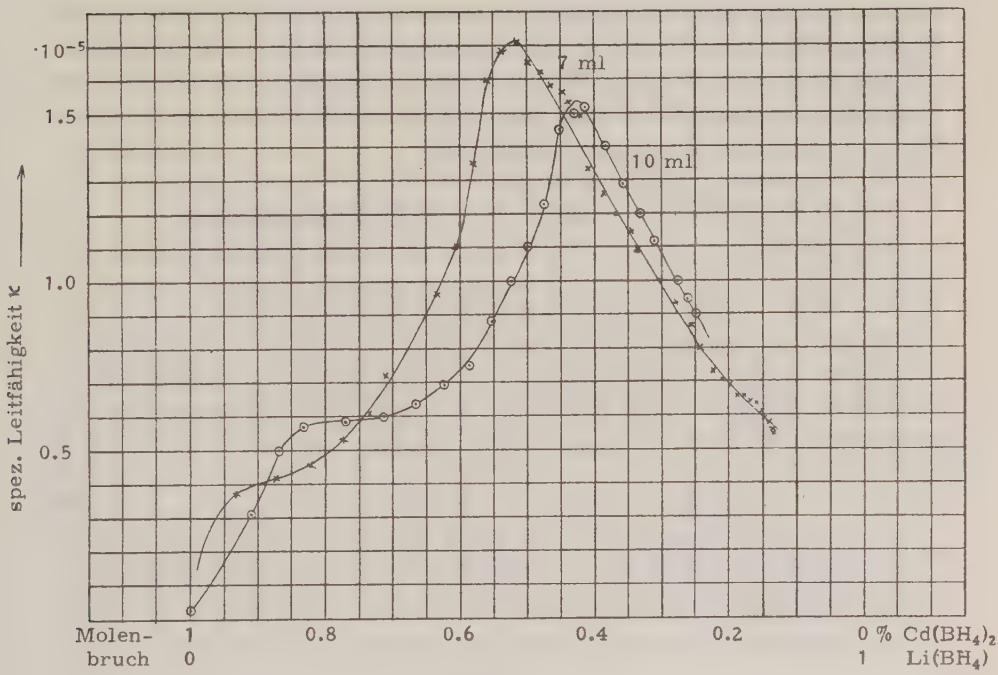


Abbildung 6

Leitfähigkeitstitration einer 0.068m $Cd(BH_4)_2$-Lösung (10 ml)⊙ bzw. (7 ml)× mit einer 0.068n $LiBH_4$-Lösung in Äther

den Molenbrüchen x = 0.4 und x = 0.6 vor, entsprechend einem Molverhältnis $Cd(BH_4)_2$: $LiBH_4$ = 1 : 1. Dies entspricht einer Verbindung $Li[Cd(BH_4)_3]$, die sich entsprechend der Gleichung

$$Cd(BH_4)_2 + LiBH_4 \longrightarrow Li[Cd(BH_4)_3] \qquad (113)$$

bildet (Versuche 41 und 42).

Wie auf Seite 51 erwähnt, ist Cadmiumboranat wegen seiner schlechten Löslichkeit in Äther nur schwer darzustellen. Man ist deshalb gezwungen, das Cadmiumboranat-mono-tetrahydrofuranat in Äther zu lösen, und dann erst kann mit einer ätherischen Lithiumboranatlösung konduktometrisch titriert werden.

Dass man für das Molverhältnis $Cd(BH_4)_2$: $LiBH_4$ = 1 : 2, also für ein $Li_2[Cd(BH_4)_4]$ (vgl. Versuche 41 u. 42), entsprechend dem Molenbruch 0.66, kein Maximum bei der konduktometrischen Titration erhält, ist wohl darauf zurückzuführen, dass in der ätherischen Lösung das Tetrahydrofuran des eingesetzten Cadmiumboranats auch im $Li[Cd(BH_4)_3]$-Komplex die vierte Koordinationsstelle des Cadmiums besetzt halten kann. Somit ist nur ein $Li[Cd(BH_4)_3]$ durch Leitfähigkeitstitration eindeutig nachweisbar.

b) Leitfähigkeitstitration von Cadmiumboranat mit Natriumboranat

Natriumboranat löst sich in Tetrahydrofuran nur wenig, deshalb wurde als Lösungsmittel absolutiertes Diglym [+]) verwendet (Versuch 43).

Bei der konduktometrischen Titration einer Lösung von Cadmiumboranat in Tetrahydrofuran mit einer Lösung von Natriumboranat in Diglym tritt, wie die Abbildung 7 (Seite 59) zeigt, beim Molenbruch x = 0.5 ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit auf, entsprechend einer Reaktion

$$Cd(BH_4)_2 + NaBH_4 \longrightarrow Na[Cd(BH_4)_3]. \qquad (114)$$

Damit wird das präparativ in Lösung gefasste Natrium-tri-boranato-cadmiat durch die Leitfähigkeitstitration bestätigt.

[+]) Diglym = Di-glykol-dimethyl-äther = $(CH_3\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-})_2O$.

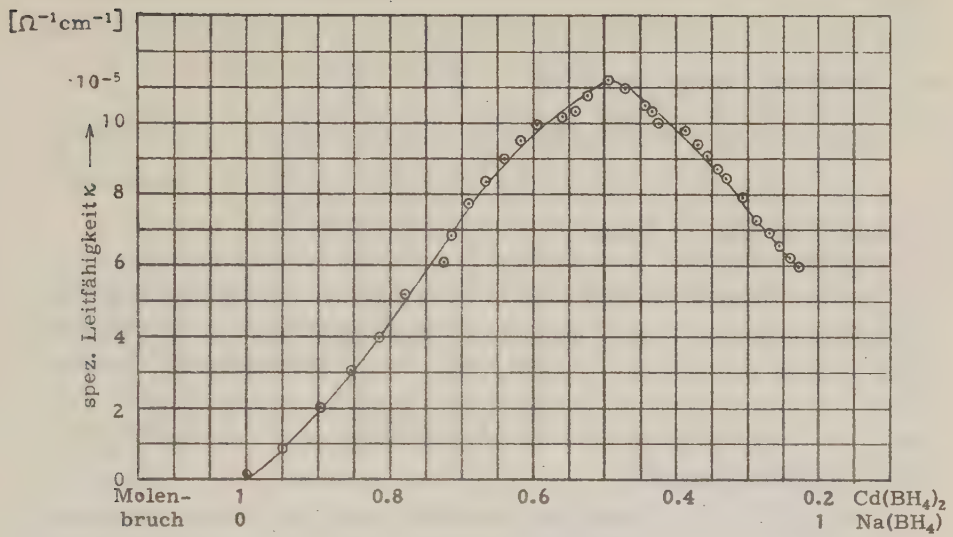


Abbildung 7

Leitfähigkeitstitration von 0.234 mMol vorgelegtem $Cd(BH_4)_2$ mit einer 0.0264n $NaBH_4$-Lösung in Diglym

2. Bestimmung der Wanderungsrichtung von Cadmium in $Na[Cd(BH_4)_3]$

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitstitration kann man im Sinne der Gleichungen (113) und (114) unter der Annahme der Bildung von Boranato-cadmiaten erklären. Um aber einen völlig eindeutigen Beweis für die Komplexnatur dieser neuen Verbindungen zu erhalten, wurde in einer nach Versuch 26 dargestellten $Na[Cd(BH_4)_3]$-Lösung die Wanderungsrichtung des Cadmiums bestimmt. Beim Vorliegen eines $Na[Cd(BH_4)_3]$-Komplexes muss das Cadmium als $[Cd(BH_4)_3]^-$-Anion zur Anode wandern, so dass die Cadmiumkonzentration im Anodenraum erhöht wird. Liegt hingegen keine Komplexbildung vor, sondern ein Gemisch von Natriumboranat und Cadmiumboranat nebeneinander, so müssten bei einer Gleichstromelektrolyse sowohl die Natrium- als auch die Cadmium-Ionen zur Kathode wandern und sich dort abscheiden.

Tritt also bei einer Gleichstromelektrolyse im Anodenraum keine Verringerung, sondern eine Erhöhung der Cadmiumkonzentration ein, so kann man daraus schliessen, dass Cadmium anodisch gewandert ist. Dies ist aber nur möglich,

wenn es als Zentralatom in einem Anionenkomplex vorliegt.

Da dies der Fall ist (Versuch 44) ist die Formulierung der Gleichungen (113) und (114) und die Existenz der Boranato-cadmiate eindeutig gesichert.

3. Verdünnungsfunktion einer reinen Cadmiumboranatlösung in Tetrahydrofuran

Bei den vorgenannten Komplexen war es möglich, eine Gleichstromelektrolyse durchzuführen, weil die spezifischen Leitfähigkeiten dieser Lösungen in der Grössenordnung von $\varkappa = 10^{-3}[\Omega^{-1}\,cm^{-1}]$ lagen. Bei reinem Cadmiumboranat hingegen ist die spezifische Leitfähigkeit reiner Lösungen in Tetrahydrofuran um zwei Zehnerpotenzen kleiner. Es war deshalb nicht möglich, einen Überführungsversuch - oder gar mehrere, in Abhängigkeit von der Konzentration - durchzuführen. Wir mussten uns also, um ein eventuelles autokomplexes Verhalten von reinem Cadmiumboranat nachzuweisen, auf die Verdünnungsfunktion allein verlassen (Versuche 45 und 46).

Die aus den Versuchen 45 und 46 ermittelten Kurven (vgl. Abb. 8) zeigen im

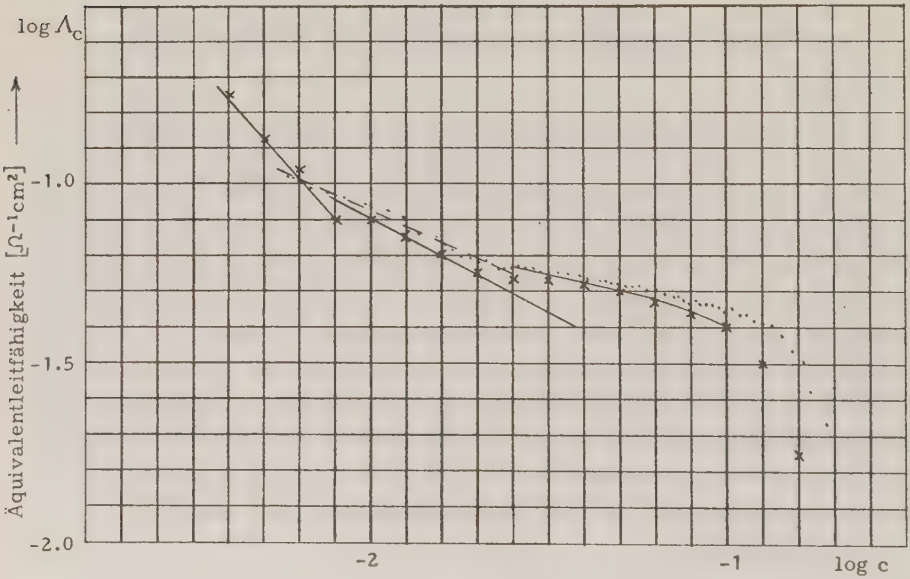


Abbildung 8

Verdünnungsfunktion einer $Cd(BH_4)_2$-Lösung in THF

Konzentrationsbereich zwischen 0.1 und 0.01 Mol $Cd(BH_4)_2$/Liter eine schwache negative Steigung von m = -0.3. Dies lässt darauf schliessen, dass sich in diesem Bereich eine Autokomplexbildung m = 0.0 gemäss

$$2\ Cd(BH_4)_2 \rightleftharpoons [Cd(BH_4)]^+ + [Cd(BH_4)_3]^- \qquad (115)$$

und eine beginnende Dissoziation m = -0.5 entsprechend

$$Cd(BH_4)_2 \rightleftharpoons [Cd(BH_4)]^+ + [BH_4]^- \qquad (116)$$

überlagern. Mit steigender Verdünnung gewinnt die Dissoziation immer mehr das Übergewicht, was sich durch die stetig negativer werdende Steigung bemerkbar macht.

4. Vergleich und Ausblick

Vergleicht man Zinkboranat mit Cadmiumboranat, so stellt man gute Übereinstimmung hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften fest. Die Reaktionen beider Verbindungen mit LEWIS-Basen wie Tetrahydrofuran, Pyridin und Ammoniak erwiesen die Möglichkeit einer Komplexbildung am Kation (vgl. Gleichung 1/I). Der Nachweis einer Komplexbildung zu Boranato-zinkaten und Boranato-cadmiaten gemäss Gleichung 1/II konnte durch Überführungsversuche und konduktometrische Titrationen geführt werden. Die spektroskopischen Untersuchungen der Tetrahydrofuranate von Zink- und Cadmiumboranat als KBr-Presslinge ergaben beste Übereinstimmung. Desgleichen auch die elektrochemischen Befunde. Die Haltbarkeit und Stabilität der Zinkboranat-Komplexe ist wesentlich grösser als die der analogen Cadmiumboranat-Komplexe. Dies liegt an der Stellung beider Metalle in der Spannungsreihe. Zink besitzt ein Normalpotential von -0.76, Cadmium von -0.40 und Quecksilber von +0.85 Volt. Auf Grund dieser Überlegung dürfte deshalb auch ein Quecksilber(II)-boranat und eine analoge Komplexchemie, wie sie in dieser Arbeit ausgeführt worden ist, mit wenig Aussicht auf Erfolg durchzuführen sein.

VII. Darstellung von Salzen höherer Borwasserstoffe

A.STOCK und Mitarbeiter [10] haben erstmals die Umsetzung von Diboran mit Natrium- und Kaliumamalgam untersucht. Sie erhielten dabei Natrium-diboranat $Na_2B_2H_6$ und Kalium-diboranat $K_2B_2H_6$ als thermisch stabile Verbindungen. Das $B_2H_6^{--}$-Ion ist wie das $N_2H_6^{++}$-Ion dem Äthan C_2H_6 isoster. Die von A.STOCK beschriebene Stabilität dieser Verbindungen konnte also auch unter dem Gesichts-

punkt der Elektronentheorie der Valenz bestehen.

W.V.HOUGH et al. [5] haben die STOCKschen Versuche nachgearbeitet, da röntgenographische Untersuchungen [52] das Vorliegen von Natriumboranat $NaBH_4$ in dem nach STOCK dargestellten Produkt ergaben. Sie modifizierten die Reaktionsbedingungen und arbeiteten schliesslich in Gegenwart von Äther. Hierbei wurde folgender Reaktionsverlauf nachgewiesen:

$$2\,Na + B_2H_6 \longrightarrow Na_2B_2H_6 \qquad (17)$$

$$Na_2B_2H_6 + B_2H_6 \longrightarrow NaB_3H_8 + NaBH_4. \qquad (18)(19)$$

Sowohl durch spektroskopische Untersuchungen als auch später durch Darstellung geringer Mengen von NaB_3H_8 konnten diese Umsetzungen gesichert werden.

In neuerer Zeit wurde dann von E.L.MUETTERTIES [53] ein Salz der Formel $Na[B_3H_7CN]$ dargestellt. Der gleiche Autor berichtet auch über ein Salz von Pentaboran-9 der Formel $Na[B_5H_9CN]$.

Etwa zur gleichen Zeit, zu der W.V.HOUGH und Mitarbeiter die Salze von Triboran untersuchten, haben die Arbeitskreise G.W.SCHAEFFER [6] und M.F. HAWTHORNE [7] Salze von Dekaboran dargestellt. So konnte gezeigt werden, dass Dekaboran $B_{10}H_{14}$ in wässriger Lösung als Säure reagiert:

$$B_{10}H_{14} + 2\,H_2O \rightleftharpoons B_{10}H_{13} \cdot H_2O^- + H_3O^+. \qquad (117)$$

Einen Beweis für diese Dissoziation sieht W.N.LIPSCOMB [54] in der Abspaltung eines Brücken-wasserstoff-atoms unter Ausbildung einer 2 Zentren B-B-Bindung. M.F.HAWTHORNE [55] hat diese Annahme auch noch durch Deuterium-Austausch-Reaktionen erhärtet [55].

Weitere Salze von Dekaboran mit dem Anion $B_{10}H_{12}^{--}$ beschreiben B.M.GRAYBILL u. M.F.HAWTHORNE [56], während wieder M.F. HAWTHORNE et al. [57] die Darstellung von Salzen des Nona- und Dodekaborans mit den Anionen $B_9H_{12}^-$ und $B_{12}H_{12}^{--}$ anführen.

1. Darstellung von Natrium-tri-boranat-8

Es war nun lohnend, nachdem die Reaktion von Alkalimetall-Amalgamen zu den Alkalihydridkomplexen des in freier Form nicht existenzfähigen Triborans B_3H_7 führt, andere Reaktionen der gleichen Art zu studieren.

In Zusammenarbeit mit H.NÖTH und P.FRITZ [58] wurde die Einwirkung von Diboran auf die Alkalimetalle und deren Amalgame systematisch untersucht. Hierbei konnten die folgenden qualitativen Beobachtungen gemacht werden:

Metall	Diboran gelöst in	Reaktion	
Lithium	Äther/THF	-	H.NÖTH und P.FRITZ [58]
Natrium	"	-	(Versuch 47)
Kalium	THF	+	(Versuch 48)

Es reagiert also nur das metallische Kalium mit Diboran in Tetrahydrofuran, allerdings zu einem in THF löslichen Kaliumsalz eines Borwasserstoffs noch unbekannter Zusammensetzung (Versuch 48).

Wie bereits erwähnt, wurde Natrium-tri-boranat erstmals von W.V.HOUGH nach

$$2\,Na_{(Hg)} + 2\,B_2H_6 \longrightarrow NaBH_4 + NaB_3H_8 \qquad (20)$$

in Ätherlösung dargestellt. Diese Reaktion - im Hochvakuum durchgeführt - erschien uns für die Darstellung grösserer Mengen des ätherlöslichen NaB_3H_8 sowohl zeitlich als auch umsatzmässig als ungenügend. Es gelang uns, die Darstellung des Natrium-tri-boranats im Vergleich zu der HOUGHschen Methode dadurch zu vereinfachen, dass wir

1) die Konzentration an Natrium im Natriumamalgam erhöhten, da auch festes Natriumamalgam ohne Schwierigkeiten mit Diboran reagiert (Versuch 49),
2) ein geeignetes Lösungsmittel für Diboran einsetzten, nämlich Tetrahydrofuran, wodurch eine höhere Konzentration von reaktionsfähigem Diboran (in Form von $H_3B \cdot THF$) zur Verfügung steht.

Bei dieser Arbeitsweise kann die Reaktion bei Normaldruck und unter Verwendung üblicher Laborgeräte durchgeführt werden. Die Reaktionszeit verkürzt sich wesentlich gegenüber der von HOUGH beschriebenen Methode. Die Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes Natrium im Amalgam, sind praktisch quantitativ.

Analog dazu konnten H.NÖTH und P.FRITZ [58] das Kalium-tri-boranat-8 nach

$$2\,K_{(Hg)} + 2\,B_2H_6 \longrightarrow KBH_4 + KB_3H_8 \qquad (118)$$

in THF-Lösung gewinnen. Hier gestaltet sich die Trennung des Kalium-tri-boranats vom Kaliumboranat besonders leicht, weil Kaliumboranat zum Unter-

schied von Kalium-tri-boranat sowohl in Äther als auch in THF unlöslich ist. Aus der Tetrahydrofuranlösung konnte ein $KB_3H_8 \cdot 0.5$ THF in fester Form gewonnen werden.

In der Reihe der Alkalimetall-tri-boranate MB_3H_8 fehlte also noch das LiB_3H_8, sowie das RbB_3H_8 und das CsB_3H_8. Nachdem aber wie in Versuch 49 gezeigt, NaB_3H_8 in guter Ausbeute und in einfacher Weise zu gewinnen ist, sollten daraus andere Metall-tri-boranate durch doppelte Umsetzung dargestellt werden.

2. Reaktionen von Natrium-tri-boranat-8

a) Doppelte Umsetzungen

Die im folgenden Abschnitt nur kurz beschriebenen Umsetzungen besitzen im wesentlichen den Charakter von aufklärenden Vorversuchen. Sie sollten dazu dienen, ein neues Forschungsgebiet vorfühlend zu erschliessen und zu erkunden. Definitive Aussagen sind deshalb nur bei einigen etwas näher studierten Reaktionen möglich. Alle Versuche bedürfen noch eines eingehenden Studiums.

α) Umsetzung von NaB_3H_8 mit Lithiumjodid

Beim Vereinen äquimolarer Mengen Lithiumjodid und Natrium-tri-boranat in Äther fällt bei Raumtemperatur sofort ein farbloser Niederschlag von Natriumjodid in einer Ausbeute von 91.5% der Theorie entsprechend der Gleichung

$$NaB_3H_8 + LiJ \xrightarrow{\text{Äther}} NaJ + LiB_3H_8 \qquad (119)$$

aus.

Die Lösung war schwach gelb und erwies sich als halogenidfrei. Demnach muss die Umsetzung nach Gleichung (119) praktisch quantitativ vor sich gegangen sein. Die ätherische Lösung war stark hydridaktiv, jedoch konnte beim Abziehen des Lösungsmittels nur ein gelbes, zähes Öl, aber keine kristalline Substanz isoliert werden (Versuch 50).

β) Umsetzung von NaB_3H_8 mit Berylliumchlorid

Setzt man eine $BeCl_2$-Lösung in Äther mit 2 Mol bzw. 3 Mol NaB_3H_8-Lösung in Äther nach

$$BeCl_2 + 2\ NaB_3H_8 \longrightarrow Be(B_3H_8)_2 + 2\ NaCl \qquad (120)$$

oder

$$BeCl_2 + 3\ NaB_3H_8 \longrightarrow Na[Be(B_3H_8)_3] + 2\ NaCl \qquad (121)$$

um, so resultiert beim Abziehen des Lösungsmittels ein Ätheratöl, das stark hydridaktiv ist, Beryllium enthält und halogenfrei ist. Für die Produkte dieser Umsetzungen stehen allerdings exakte Analysen aus, die sich hier als besonders schwer durchführbar erwiesen, so dass man nicht entscheiden kann, ob sich Gleichung (120), oder die Komplexbildungsreaktion nach Gleichung (121) abgespielt hat. Es ist anzunehmen, dass eine konduktometrische Titration den Reaktionsablauf aufzuklären vermag (Versuch 51).

γ) Umsetzung von NaB_3H_8 mit Borchlorid und Aluminiumchlorid

αα) Borchlorid

Eine ätherische Bor-tri-chlorid-Lösung und eine ätherische Natrium-tri-boranat-Lösung reagieren augenscheinlich nicht miteinander, da beim Zusammenfügen kein ätherunlösliches NaCl ausfällt. Engt man hingegen die NaB_3H_8-Lösung am Ölpumpenvakuum stark ein, vergrössert die Oberfläche des Natrium-tri-boranats durch Abscheidung an Glaswolle und lässt nun mit gasförmigen Bor-tri-chlorid reagieren, so beobachtet man eine stark exotherme Reaktion. Es entwickelt sich ein Gas, das sich an der Luft sofort entzündet und mit schöner, grüner Flamme abbrennt. Es dürfte sich um die Bildung eines höheren, selbstentzündlichen Borwasserstoffs handeln, der im Gemisch mit Diboran entstanden sein kann. Diese Reaktion müsste in einer Hochvakuumapparatur wiederholt werden, damit eine Trennung und Identifizierung der Produkte möglich ist.

ββ) Aluminiumchlorid

Im Gegensatz zu Bor-tri-chlorid reagiert Aluminium-tri-chlorid in ätherischer Lösung sofort mit Natrium-tri-boranat. Die qualitativen Untersuchungen zeigten zunächst, dass bei der Umsetzung im Molverhältnis $NaB_3H_8 : AlCl_3 = 3 : 1$ die ätherische Lösung nicht chloridfrei war, sondern erst bei der Zugabe eines vierten Mols NaB_3H_8 (Versuch 52). Um die vorliegenden Verhältnisse zu erhärten, wurde die Einwirkung von Natrium-tri-boranat auf Aluminiumchlorid konduktometrisch verfolgt.

Wie die nachstehende Titrationskurve zeigt (Abb. 9, Seite 66), finden sich Knickpunkte bei den Molverhältnissen 1:1, 1:2 und 1:4. Ein Knickpunkt im Molverhältnis 1:3 fehlt. Die Reaktion scheint deshalb entsprechend den Gleichungen

$$AlCl_3 + NaB_3H_8 \longrightarrow Na[AlCl_3(B_3H_8)] \quad (122)$$

$$Na[AlCl_3(B_3H_8)] + NaB_3H_8 \longrightarrow Na[AlCl_2(B_3H_8)_2] + NaCl \quad (123)$$

$$Na[AlCl_2(B_3H_8)_2] + NaB_3H_8 \longrightarrow Na[AlCl(B_3H_8)_3] + NaCl \quad (124)$$

$$Na[AlCl(B_3H_8)_3] + NaB_3H_8 \longrightarrow Na[Al(B_3H_8)_4] + NaCl \quad (125)$$

$$AlCl_3 + 4\,NaB_3H_8 \longrightarrow Na[Al(B_3H_8)_4] + 3\,NaCl \quad (126)$$

schrittweise abzulaufen (Versuch 53).

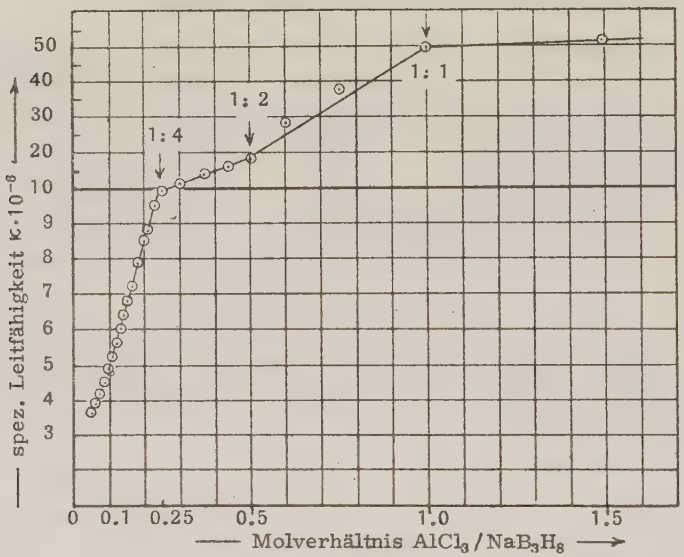


Abbildung 9 Konduktometrische Titration von Aluminiumchlorid mit Natriumtriboranat

Der Formulierung von Komplexen steht jedoch der Befund gegenüber, dass die elektrische Leitfähigkeit nicht zu-, sondern abnimmt. Eine Erklärung kann zunächst noch nicht gegeben werden. Es ist jedoch zu erwähnen, dass sich das System $NaB_3H_8/AlCl_3/Äther$ ebenso verhält wie die Systeme $LiBH_4$/Metallchlorid/Äther, in denen sich die Tripelhydridbildung in der Abscheidung von Ätheratölen zu erkennen gibt.

δ) Umsetzung von NaB_3H_8 mit Hydrazinium(1+)- und -(2+)-Salzen

Die Alkaliboranate setzen sich mit Ammonium- und Hydrazinium(1+)-halogeniden nach

$$NH_4^+ + BH_4^- \longrightarrow NH_3 \cdot BH_3 + H_2 \qquad (127)$$

$$N_2H_5^+ + BH_4^- \longrightarrow N_2H_4 \cdot BH_3 + H_2 \qquad (128)$$

zu Additionsverbindungen des Borans BH_3 an Ammoniak bzw. Hydrazin um.

Bei einer analogen Umsetzung mit Natrium-tri-boranat sollte man gemäss

$$NH_4^+ + B_3H_8^- \longrightarrow NH_3 \cdot B_3H_7 + H_2 \qquad (129)$$

Ammoniak-Triboran, $H_3N \cdot B_3H_7$ erhalten.

Das Interesse an einem $N_2H_4 \cdot B_3H_7$ rührt von energetischen Überlegungen her, da man für diese Verbindung eine hohe Verbrennungswärme, verbunden mit der Freisetzung einer beträchtlichen Gasmenge rechnen kann

$$2\ N_2H_4 \cdot B_3H_7 + 10\ O_2 \longrightarrow 2\ N_2 + 11\ H_2O + 3\ B_2O_3. \qquad (130)$$

Deshalb wurden entsprechend den Gleichungen

$$N_2H_4 \cdot HCl + NaB_3H_8 \rightarrow N_2H_4 \cdot B_3H_7 + NaCl + H_2 \qquad (131)$$

$$N_2H_4 \cdot 2\,HCl + 2\ NaB_3H_8 \rightarrow B_3H_7 \cdot N_2H_4 \cdot B_3H_7 + 2\ NaCl + 2\ H_2 \qquad (132)$$

Hydrazinium(1+)- und -(2+)-chloride mit Natrium-tri-boranat in Äther umgesetzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels von den durch Zentrifugieren geklärten Lösungen wurden Ätheratöle erhalten. Sie sind für beide Reaktionen (131) und (132) halogenfrei. Diese Öle sind farblos und riechen stark nach "Triboran" (Versuch 54). An der Luft zersetzen sie sich unter Aufblähen. Entzündet man eine geringe Menge der Öle mit einem Streichholz an freier Luft, so brennen sie mit kräftiger grüner Flamme ab, wobei sich die Asche aufbläht. Diese Öle können mit der Hypobromit-Methode (vgl. Seite 136) nicht analysiert werden, weil sie sich schon mit Spuren Feuchtigkeit zersetzen. Exakte Analysen fehlen deshalb.

ε) Umsetzung von NaB_3H_8 mit Kupfer(I)-chlorid

Wasserfreies Kupfer(I)-chlorid und eine ätherische Lösung von Natrium-tri-boranat reagieren nach

$$CuCl + NaB_3H_8 \longrightarrow CuB_3H_8 + NaCl \qquad (133)$$

zu einer schwach bräunlichen Lösung, die nach Hydrolyse weder Alkali- noch Halogenid-Ionen enthält. Engt man die zentrifugierte, klare Lösung ein, so bleibt im Reaktionsgefäss ein bräunliches Öl zurück, das sich einmal beim Versetzen mit Wasser entzündete und mit grüner Flamme brannte. Qualitativ wurden Kupfer, Bor und Hydridwasserstoff nachgewiesen. Die Lösung scheint einen starken Elektrolyten zu enthalten, denn die spezifische Leitfähigkeit in Äther betrug $2.15 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ bei einer Konzentration von 0.11 Mol/l (23°C) (Versuch 55).

ξ) Umsetzung von NaB_3H_8 mit Zinkbromid

Wie die früher beschriebenen Ergebnisse zeigen, sind sowohl die Zinkhalogenide als auch das Zinkboranat koordinativ ungesättigt und reagieren mit geeigneten Anionen, z.B. Boranat-Anionen, unter Komplexbildung. Da als Anion auch das $B_3H_8^-$-Anion geeignet sein sollte, untersuchten wir die Umsetzung von NaB_3H_8 mit $ZnBr_2$ in ätherischer Lösung konduktometrisch. In der nachstehenden Titrationskurve (Abb. 10) kann man zwei ausgeprägte Knickpunkte beim Molverhältnis $ZnBr_2 : NaB_3H_8 = 1 : 1$ und $1 : 3$ erkennen. Dies spricht für einen Reaktionsverlauf entsprechend den Gleichungen

$$ZnBr_2 + NaB_3H_8 \longrightarrow Na[ZnBr_2B_3H_8] \qquad (134)$$

$$Na[ZnBr_2B_3H_8] + NaB_3H_8 \longrightarrow Na[ZnBr(B_3H_8)_2] + NaBr \qquad (135)$$

$$Na[ZnBr(B_3H_8)_2] + NaB_3H_8 \longrightarrow Na[Zn(B_3H_8)_3] + NaBr \qquad (136)$$

Auch präparativ gelingt es, halogenfreie Lösungen nur dann zu erhalten, wenn man 3 Mol Natrium-tri-boranat pro Mol Zinkbromid einsetzt. Es liegen also völlig analoge Verhältnisse vor, wie man sie bei dem entsprechenden Boranatsystem beobachtet (Versuch 56).

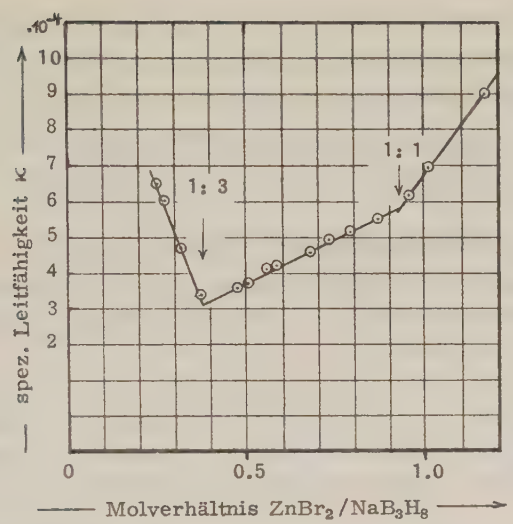


Abbildung 10 Konduktometrische Titration von Zinkbromid mit Natriumtriboranat

3. Verdrängungsreaktionen

Die Salze der Borwasserstoffe können als Additionsverbindungen eines Borwasserstoffs an das Hydridatom eines Metallhydrids aufgefasst werden. Als Beispiele seien $NaBH_4$ = $NaH \cdot BH_3$; NaB_3H_8 = $NaH \cdot B_3H_7$ und $NaB_{10}H_{13}$ = $NaH \cdot B_{10}H_{12}$ genannt. Man kann nun zum Beispiel die Reaktion von $NaBH_4$ mit LEWIS-Säuren wie BF_3 als Verdrängungsreaktion auffassen, wobei für die erste Reaktionsstufe eine Umsetzung nach

$$[H_3BH]^- + BF_3 \longrightarrow [H_3B\text{-}H \cdots \overset{\overset{F}{|}}{B}\text{-}F]^- \longrightarrow H_3B + [HBF_3]^- \quad (137)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \underset{F}{|}$$

zu diskutieren ist.

Eine analoge Verdrängungsreaktion, d.h. eine Konkurrierung um ein Hydrid-Ion eines Boranats kann man auch bei der Einwirkung verschiedener Borine auf Boranate erwarten, denn es ist bekannt [59], dass zum Beispiel Monoborin BH_3 noch an $Py \cdot BH_3$ oder an Natriumboranat angelagert werden kann:

$$2\,Na[BH_3 \cdot H] + B_2H_6 \rightleftharpoons 2\,Na[H_3B \cdot H \cdot BH_3]. \quad (138)$$

Wenn nun die Polarität von $\overset{\oplus}{B}\text{-}\overset{\ominus}{H}$ in einem der beiden Borin-Hälften verschieden ist, so kann dies zu einer Ablösung einer der Borin-Hälften, d.h. zu einer Verdrängungsreaktion führen.

Um diese Arbeitshypothese zu prüfen, wurden die uns zur Verfügung stehenden Borane B_3H_7 und $B_{10}H_{14}$ mit $LiBH_4$ und NaB_3H_8 umgesetzt.

a) Reaktion von Lithiumboranat mit Triboran-7

Lässt man auf eine ätherische Lithiumboranat-Lösung eine Lösung von Triboran B_3H_7 in Äther einwirken, so entwickelt sich langsam Diboran. Dies entspricht einer Reaktion nach

$$LiBH_4 + B_3H_7 \xrightarrow{\text{Äther}} LiB_3H_8 + 1/2\,(BH_3)_2. \qquad (139)$$

Man muss annehmen, dass diese Umsetzung über einen Zwischenkomplex

$$LiBH_4 + B_3H_7 \longrightarrow Li[\,H\text{-}B(H)\cdot\cdot H\cdot\cdot B_3H_7\,] \qquad (140)$$

verläuft. Das $B_3H_8^-$-Ion ist also stabiler als das BH_4^--Ion, bzw. B_3H_7 ist eine stärkere LEWIS-Säure als BH_3 (Versuch 57).

b) Reaktion von Natrium-tri-boranat-8 mit Dekaboran-14

Die Reaktionen des Dekaborans mit Basen ist durch den sauren Charakter von 2 Wasserstoffatomen des Dekaborans gekennzeichnet. Das Dekaboran kann danach als $HB_{10}H_{13}$ bzw. $H_2B_{10}H_{12}$ aufgefasst werden, wobei die Säure $HB_{10}H_{13}$ in der Lage ist, z.B. mit einem H^--Ion nach

$$HB_{10}H_{13} + H^- \longrightarrow B_{10}H_{13}^- + H_2 \qquad (141)$$

zu reagieren +).

Dekaboran reagiert mit ätherischer Natrium-tri-boranat-Lösung unter Wasserstoffentwicklung. Es tritt dabei die gelbe Farbe des $NaB_{10}H_{13}$ auf, und man kann gebildetes Triboran-ätherat als sein Addukt mit Ammoniak nachweisen. Danach spielt sich folgende Umsetzung ab:

$$NaB_3H_8 + B_{10}H_{14} \xrightarrow{\text{Äther}} NaB_{10}H_{13} + H_2 + B_3H_7 \qquad (142)$$

+) Das $B_{10}H_{13}^-$-Anion kann man auch als Additionsprodukt eines Hydrid-Anions an das Borin $B_{10}H_{12}$ ansehen: $B_{10}H_{12} + H^- \longrightarrow B_{10}H_{13}^-$.

Diese Reaktion kann man nur mehr im übertragenen Sinne als Verdrängungsreaktion klassifizieren, denn die Primärreaktion ist die Wasserstoffentwicklung, d.h. die Reaktion von acidem Wasserstoff des Dekaborans mit einem Hydridwasserstoffatom des Triboranat-Anions:

$$HB_{10}H_{13} + [H{\cdot}B_3H_7]^- \longrightarrow B_3H_7 + H_2 + [B_{10}H_{13}]^- \qquad (143)$$

Zweifelsohne nimmt jedoch die LEWIS-Säurestärke der Borwasserstoffe vom Boran zum Dekaboran hin zu, entsprechend der Zunahme der Zahl von Mehrzentrenbindungen (Versuch 58).

4. Salze des Dekaborans

Nach den Untersuchungen von G.W.SCHAEFFER et al. [6,11] und von M.F. HAWTHORNE [7], lässt sich Dekaboran in Wasser-Dioxan mit Natriumhydroxid als einbasige Säure titrieren:

$$NaOH + B_{10}H_{14} \longrightarrow NaB_{10}H_{13} + H_2O. \qquad (21)$$

Die Isolierung eines kristallinen Salzes gelang jedoch nicht. Lediglich ein Tetramethylammonium-dekaboranat $Me_4N[B_{10}H_{13}]$ ist als stabiles Salz beschrieben.

Bekannt ist auch das Verhalten gegenüber Grignardagenzien, bei der Dekaboryl-mono- und Dekaboryl-bis-magnesiumhalogenide $B_{10}H_{13}MgX$ und $B_{10}H_{12}(MgX)_2$ erhalten werden.

Der acide Wasserstoff des Dekaborans macht es daher sehr leicht, die $B_{10}H_{13}$-Gruppe in "Salze" des Dekaborans überzuführen, wenn man Dekaboran mit Salzen reagieren lässt, deren Anionen starke LEWIS-Basen sind. Als geeignete Verbindungen sollten sich die Hydride der Metalle herausstellen.

Unabhängig von den amerikanischen Autoren [16] haben wir die Einwirkung von Dekaboran auf Lithiumhydrid und Natriumhydrid (Versuche 59 und 60) in Ätherlösung auf eine Reaktion zu $LiB_{10}H_{13}$ bzw. $NaB_{10}H_{13}$ nach Gleichung

$$LiH + B_{10}H_{14} \longrightarrow LiB_{10}H_{13} + H_2 \qquad (22)$$

und

$$NaH + B_{10}H_{14} \longrightarrow NaB_{10}H_{13} + H_2 \qquad (23)$$

hin untersucht. Die Reaktionen beginnen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung

gelber bzw. orangegelber Lösungen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Hochvakuum zeigen sich gelbe, amorphe Krusten. Eine ätherische Lösung von Lithiumäthyl reagierte ebenfalls mit Dekaboran unter Gasentwicklung. Dagegen konnte bei der Einwirkung von CaH_2 mit einer ätherischen Dekaboranlösung keine Reaktion beobachtet werden. Lithiumboranat reagiert in Tetrahydrofuran mit Dekaboran nach

$$2\ LiBH_4 + 2\ B_{10}H_{14} \longrightarrow B_2H_6 + 2\ H_2 + 2\ LiB_{10}H_{13}. \qquad (24)$$

Die gelbe Lösung wurde am Wasserstrahlpumpenvakuum eingeengt. Dabei konnte ein gelbes Öl isoliert werden, das nach der Alkali-Analyse ein $Li[B_{10}H_{13}] \cdot 2\ THF$ sein könnte. Die gleiche Umsetzung nach Gleichung (24) wurde auch im Hochvakuum durchgeführt. Entsprechend der Einwaage an Dekaboran wurden Wasserstoff und Diboran in den nach Gleichung (24) angeführten Molverhältnissen gefunden (Versuch 61).

Da eine Reindarstellung des $LiB_{10}H_{13}$ und $NaB_{10}H_{13}$ in kristallisiertem Zustande nicht gelang, sollen diese Versuche hier nicht näher beschrieben werden.

Ein neues präparatives und vielleicht auch theoretisch bedeutsames Ergebnis erbrachte jedoch die Reaktion des Dekaborans mit Lithiumalanat.

a) Das Lithium-bis(dekaboryl)-alanat $Li[H_2Al(B_{10}H_{13})_2]$

Lithiumalanat reagiert bereits mit sehr schwachen protonen-aciden Verbindungen unter Wasserstoffentwicklung, z.B. mit Aminen:

$$LiAlH_4 + 4\ HNR_2 \longrightarrow Li[Al(NR_2)_4] + 4\ H_2. \qquad (144)$$

Demnach war zu erwarten, dass es in Analogie zu den Grignard-Verbindungen sehr leicht mit Dekaboran unter Wasserstoffentwicklung reagieren wird. Dabei musste aber zunächst festgestellt werden, ob alle 4 Al-H-Bindungen des Lithiumalanats in Reaktion treten, oder ob wegen des sehr sperrigen Dekaborans eventuell aus sterischen Gründen nicht alle Al-H-Bindungen abreagieren.

Die Versuche zeigten, dass letzteres der Fall ist. Bei Raumtemperatur werden nur 2 Mol Wasserstoff pro Mol Lithiumalanat frei. Dies entspricht einer Umsetzung nach

$$LiAlH_4 + 2\ B_{10}H_{14} \longrightarrow Li[AlH_2(B_{10}H_{14})_2] + 2\ H_2. \qquad (145)$$

Aus der ätherischen Lösung setzte sich ein schwereres, gelbes Öl ab.

Dieses wurde abgetrennt, mit Äther gewaschen und dann analysiert. Es enthielt die Bestandteile Lithium, Aluminium und Bor im Molverhältnis 1 : 1 : 20, wie es für ein Lithium-bis(dekaboryl)-alanat $Li[AlH_2(B_{10}H_{13})_2]$ zu fordern ist. Es erwies sich als sehr hydrolyseempfindlich, jedoch stellten sich einer exakten Bestimmung des Hydridgehaltes trotz der Hydrolyseempfindlichkeit beachtliche Schwierigkeiten entgegen, die noch nicht behoben werden konnten. Sie sind hauptsächlich in der vollständigen Hydrolyse der Zwischenprodukte zu suchen. Trotz eines Dekaboran-Überschusses werden nur 2 Mol Wasserstoff je Mol Lithiumalanat frei, entsprechend der Reaktion von 2 Mol Dekaboran. Dies ist zweifelsohne auf den genannten sterischen Effekt zurückzuführen (Versuch 62).

Im $Li[AlH_2(B_{10}H_{13})_2]$ liegt ein neuer Typ eines Tripel- bzw. Quadrupelhydrids vor. Über die Konstitution und die Bindungsverhältnisse dieser Komplexverbindung kann man keine Aussagen treffen, solange keine Anhaltspunkte durch physikalisch-chemische Untersuchungen vorliegen.

b) Ausblick

Die prospektierenden Untersuchungen mit Natrium-tri-boranat-8 und Dekaboran-14 erbrachten wertvolle Hinweise auf neue Komplexhydride und weisen auf ein neues Forschungsgebiet hin.

So kann man die Verbindung $Li[AlH_2(B_{10}H_{13})_2]$ als Aluminium-Homologes eines $Li[BH_2(B_{10}H_{13})_2]$ auffassen und deshalb über die Existenzfähigkeit eines Borans $BH(B_{10}H_{13})_2$ oder dessen Dimeren diskutieren. Dies führt auch zu der Frage, ob nicht eine Verknüpfung von Dekaboryl-Resten $B_{10}H_{13}$ über eine direkte Bor-Bor-Bindung möglich ist, sowie zu Spekulationen über den Ersatz von Bor-Atomen durch Aluminium in den Polyboranen. So könnte ein $H_2AlB_3H_8$ dem Tetraboran $B_4H_{10} = H_2BB_3H_8$ gleichen, wenn man die Polymerisationstendenz des AlH_2-Restes durch geeignete Donormoleküle blockiert.

Ob die Realisierung dieser Spekulationen möglich ist, wird die Zukunft lehren.

C. Beschreibung der Versuche

I. Komplexchemische Reaktionen des Zinkboranats (Kationen-Komplexe)

1. Darstellung von Zinkboranat-aminaten

a) Darstellung von Addukten des Zinkboranats mit Pyridin, Trimethylamin, Monomethylamin und Ammoniak. (Vgl. hierzu Versuche 12 bis 15 der Diplomarbeit Winter, München 1959)

b) Darstellung von Zinkboranat-tri-hydrazinat

Versuch 1: Umsetzung von Hydrazin mit Zinkboranat in Äther.

Reaktionsgleichung:

$$3\,N_2H_4 + Zn(BH_4)_2 \longrightarrow Zn(BH_4)_2 \cdot 3\,N_2H_4 \qquad (49)$$

Versuchsanordnung: 100-ml-Zweihalskölbchen, Tropftrichter, Rückflusskühler und $CaCl_2$-Röhrchen.

Durchführung: Wasserfreies Hydrazin wurde nach einer von H.BOCK [60] ausgearbeiteten Vorschrift dargestellt. Beim Zutropfen von wasserfreiem Hydrazin auf eine Zinkboranatlösung in Äther bildete sich sofort ein feinkristalliner Niederschlag. Die Reaktion war schwach exotherm. Die Kristalle wurden abzentrifugiert und mehrmals mit absol. Äther gewaschen. Die klare Lösung enthielt noch überschüssiges Hydrazin und war frei von Zink, Bor und Hydrid. Das deutete darauf hin, dass die Reaktion quantitativ verlaufen war. Es wurde keine Gasentwicklung beobachtet.

Analyse: $Zn(BH_4)_2 \cdot 3\,N_2H_4$, Mol.-Gew.: 191.228

Schmelzpunkt: 105°C, Zersetzungspunkt: ca. 245°C

	Einwaage mg	ml verbr. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Mol-Verh.	% gef.	% ber.	Rel.%
Zn	49.6	2.55	0.514	1.00	33.61	34.19	98.32
B	70.0	7.3	1.043	2.028	11.28	11.32	99.71
N	98.9	13.28	1.343	2.612	37.61	43.95	85.5

Die Substanz schmilzt bei 105°C und zersetzt sich unter Aufblähen bei ca. 245°C. Die Substanz wird grau (Metallabscheidung!), je länger man sie thermisch über dem Schmelzpunkt hält. Zündet man die Kristalle mit einem Streichholz an, so verpufft die Substanz mit grüner Flamme.

Das Hydrazin wird auf folgende Weise direkt titriert: Die eingewogene Substanz wird mit wenig Wasser hydrolysiert. Dann gibt man das gleiche Volumen konz. Salzsäure zu und erhitzt bis zum beginnenden Sieden. Nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange-Lösung als Indikator und wenig Kaliumbromid wird die Lösung mit einer 0,4n $KBrO_3$-Lösung bis zum Erblassen des Indikators titriert. Es entsprechen 10 ml einer 0.4n $KBrO_3$-Lösung 28.016 mg Stickstoff. Das Hydrazin wird von $KBrO_3$ in saurer Lösung zu Stickstoff oxydiert. Ein Überschuss an $KBrO_3$ wird durch Gelbfärbung der Lösung infolge Bromausscheidung angezeigt.

Ergebnis: Die Umsetzung von Zinkboranat mit Hydrazin führt in Gegenwart von Äther zu Zinkboranat-tri-hydrazinat.

II. Verhalten verschiedener Amine und Äther gegenüber den Zinkhalogeniden

1. Aminate des Zinkchlorids

Versuch 2: Darstellung von Zinkchlorid-di-pyridinat.

Durchführung: 10 ml einer 1.18molaren Zinkchlorid-Lösung in Äther (11.8 mMol) wurden tropfenweise mit wasserfreiem Pyridin versetzt, bis sich ein farbloser Niederschlag gebildet hatte. Er wurde abzentrifugiert und mit Äther mehrmals gewaschen. Die klare Lösung enthielt kaum noch Zink oder Chlorid. Der Umsatz war somit quantitativ verlaufen.

Analyse: $ZnCl_2 \cdot 2\,Py$, Mol.-Gew.: 294.496, Schmelzpunkt: 205°C.

	Einwaage mg	ml verbr. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Mol.-Verh.	% gef.	% ber.	Rel.%
Zn	261.4	8.8 ÄDTE	0.336	1.00	22.0	22.2	99.1
Cl	253.8	17.2 Ag^+	0.677	2.01	24.0	24.08	99.9
N	180.5	12.2 HCl	0.678	2.01	9.46	9.51	99.5

Ergebnis: Zinkchlorid und Pyridin setzen sich in Gegenwart von Äther zu Zinkchlorid-di-pyridinat um.

Versuch 3: Darstellung von Zinkchlorid-bis-trimethylaminat.

Durchführung: In 10 ml einer ätherischen 1.18molaren Zinkchloridlösung wurde Trimethylamin eingeleitet. Es bildete sich ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag. Die Aufarbeitung und der Umsatz waren analog dem Versuch 2.

Analyse: $ZnCl_2 \cdot 2\,NMe_3$, Mol.-Gew.: 254.51, Schmelzpunkt: 143°C

	Einwaage mg	ml verbr. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Mol-Verh.	% gef.	% ber.	Rel.%
Zn	210.4	8.2 ÄDTE	0.394	1.00	25.48	25.69	98.8
Cl	192.6	15.0 Ag^+	0.779	1.99	27.61	27.86	98.2
N	230.2	18.0 HCl	0.782	2.00	10.95	11.01	99.5

Ergebnis: Zinkchlorid und Trimethylamin bilden in Gegenwart von Äther Zinkchlorid-bis-trimethylaminat.

Versuch 4: Darstellung von Zinkchlorid-tris-monomethylaminat.

Durchführung: Monomethylamin wurde im Überschuss durch eine 1.18molare Zinkchloridlösung in Äther (11.8 mMol) geleitet. Es bildete sich ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag. Die Aufarbeitung wurde analog Versuch 2 durchgeführt. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Analyse: $ZnCl_2 \cdot 3\,MeNH_2$, Mol.-Gew.: 299.467, Zersetzungspunkt: 180°C

	Einwaage mg	ml verbr. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Mol-Verh.	% gef.	% ber.	Rel.%
Zn	120.6	4.0 ÄDTE	0.332	1.00	21.68	21.83	99.5
Cl	142.1	9.3 Ag^+	0.654	1.99	23.2	23.68	98.0
N	133.5	13.2 HCl	0.988	3.00	13.85	14.03	98.3

Ergebnis: Monomethylamin und Zinkchlorid bilden in Gegenwart von Äther Zinkchlorid-tris-monomethylaminat.

Versuch 5: Darstellung von Zinkchlorid-tetra-ammoniakat.

Durchführung: Trockenes Ammoniakgas leitete man im Überschuss in eine 1.18molare ätherische Zinkchloridlösung ein. 20 ml dieser Lösung wurden vorgelegt (23.6 mMol). In schwach exothermer Reaktion bildete sich ein farbloser, flockiger Niederschlag. Er wurde mehrmals mit absol. Äther gewaschen und an der Wasserstrahlpumpe bei Raumtemperatur vorsichtig getrocknet.

Analyse: $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$, Mol.-Gew.: 204.418, Zersetzungspunkt: 210°C.

	Einwaage mg	ml verbr. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Mol-Verh.	% gef.	% ber.	Rel.%
Zn	161.3	8.0 ÄDTE	0.496	1.00	32.43	31.98	100.1
Cl	95.2	9.2 Ag^+	0.966	1.94	34.26	34.69	99.1
N	86.5	16.5 HCl	1.907	3.845	26.71	27.41	97.5

Bei längerem Stehen dieser Verbindung bei Raumtemperatur wurden die Analysenwerte für Zink und Chlorid grösser. Ein Zerfall der Tetrammin-Verbindung zum Diammin-Addukt ist anzunehmen.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Zinkchlorid mit Ammoniak in Äther bildet sich ein Tetra-ammoniakat.

2. Di-äthyl-ätherate der Zinkhalogenide

Versuch 6: Darstellung von Zinkchlorid-mono-ätherat.

Durchführung: Eine ätherische Zinkchloridlösung wurde bei Raumtemperatur an der Wasserstrahlpumpe eingeengt. Es bildete sich ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl. Es wurde mit absol. Petroläther mehrmals gewaschen und analysiert.

Analyse: $ZnCl_2 \cdot OÄt_2$, Mol.-Gew.: 210.41.

	Einwaage mg	ml verbr. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Mol-Verh.	% gef.	% ber.	Rel.%
Zn	78.9	3.68 ÄDTE	0.466	1.00	30.5	31.07	98.5
Cl	63.4	5.88 Ag^+	0.928	1.99	32.9	33.70	97.5

Ergebnis: Beim Einengen einer ätherischen Zinkchloridlösung bildet sich ein Mono-ätherat von Zinkchlorid.

Versuch 7: Darstellung von Zinkbromid-mono-ätherat.

Durchführung: Eine ätherische Zinkbromidlösung wurde bei Raumtemperatur an der Wasserstrahlpumpe eingeengt. Das als Rückstand verbleibende, farblose Öl wurde mit Petroläther gewaschen und analysiert.

Analyse: $ZnBr_2 \cdot O\ddot{A}t_2$, Mol.-Gew.: 299.336.

	Einwaage mg	ml verb. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Mol-Verh.	% gef.	% ber.	Rel.%
Zn	122.5	4.05 ÄDTE	0.331	1.00	21.62	21.84	99.0
Br	131.8	8.76 Ag^+	0.665	2.01	53.15	53.40	95.0

Ergebnis: Beim Einengen einer ätherischen Zinkbromidlösung bildet sich ein Mono-ätherat von Zinkbromid.

Versuch 8: Darstellung von Zinkjodid-mono-ätherat.

Durchführung: Eine ätherische Zinkjodidlösung wurde bei Raumtemperatur an der Wasserstrahlpumpe eingeengt. Das als Rückstand verbleibende, farblose Öl wurde mit Petroläther gewaschen und analysiert.

Analyse: $ZnJ_2 \cdot O\ddot{A}t_2$, Mol.-Gew.: 393.124.

	Einwaage mg	ml verbr. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Mol-Verh.	% gef.	% ber.	Rel.%
Zn	83.7	2.1 ÄDTE	0.252	1.00	16.5	16.63	99.5
J	86.2	4.36 Ag^+	0.507	2.00	64.57	64.57	99.5

Ergebnis: Beim Einengen einer ätherischen Zinkjodidlösung bildet sich ein Zinkjodid-mono-ätherat.

3. Tetrahydrofuranate der Zinkhalogenide

Versuch 9: Darstellung von Zinkjodid-di-tetrahydrofuranat.

Durchführung: Eine Zinkjodidlösung in Tetrahydrofuran wurde bei Raumtemperatur an der Wasserstrahlpumpe konzentriert und mit absol. Petroläther versetzt. Es bildete sich sofort ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl. Es konnte jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden. Bei starker Kühlung erstarrte es nur zu einem glasigen Festkörper.

Analyse: $ZnJ_2 \cdot 2\,THF$, Mol.-Gew.: 463.416.

	Einwaage mg	ml verb. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Mol-Verh.	% gef.	% ber.	Rel.%
Zn	124.6	2.7 ÄDTE	0.214	1.00	14.17	14.11	100.0
J	153.8	6.6 Ag^+	0.430	2.00	54.46	54.77	99.5

Ergebnis: Aus einer Zinkjodidlösung in Tetrahydrofuran scheidet sich bei Petrolätherfällung ein Zinkjodid-di-tetrahydrofuranat aus.

Versuch 10: Darstellung von Zinkbromid-di-tetrahydrofuranat.

Durchführung: Eine konzentrierte Zinkbromidlösung in absol. Tetrahydrofuran wurde mit absol. Petroläther versetzt. Es bildete sich ein kristalliner Niederschlag. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und mehrmals mit Petroläther gewaschen. Daraufhin wurde er vorsichtig zwischen Filterpapier getrocknet.

Analyse: $ZnBr_2 \cdot 2\,THF$, Mol.-Gew.: 369.428.
Schmelzpunkt: 30-35°C.

	Einwaage mg	ml verbr. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Mol-Verh.	% gef.	% ber.	Rel.%
Zn	444.0	11.9 ÄDTE	0.267	1.00	17.6	17.7	99.5
Br	481.2	25.95 Ag^+	0.539	2.01	43.1	43.27	99.5

Ergebnis: Zinkbromid-di-tetrahydrofuranat scheidet sich aus einer Zinkbromidlösung in Tetrahydrofuran bei Zugabe von Petroläther aus.

Versuch 11: Darstellung von Zinkchlorid-di-tetrahydrofuranat.

Durchführung: Eine Zinkchloridlösung in Tetrahydrofuran wurde mit absol. Petroläther versetzt. Es bildeten sich spontan schöne farblose Nadeln. Sie wurden mit absol. Petroläther gewaschen und zwischen Filterpapier getrocknet.

Analyse: $ZnCl_2 \cdot 2\,THF$, Mol.-Gew.: 280.51, Schmelzpunkt: 70-75°C.

	Einwaage mg	ml verbr. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Mol-Verh.	% gef.	% ber.	Rel.%
Zn	170.9	5.94 ÄDTE	0.348	1.00	22.73	23.31	97.5
Cl	152.2	10.7 Ag^+	0.704	2.02	24.95	25.28	98.5

Ergebnis: Zinkchlorid-di-tetrahydrofuranat scheidet sich aus einer Zinkchloridlösung in Tetrahydrofuran bei Zugabe von Petroläther aus.

III. Komplexchemische Reaktionen des Zinkboranats (Anionen-Komplexe)

1. Darstellung von Boranato-zinkaten

a) Darstellung von Natrium-tri-boranato-zinkat

Versuch 12: Umsetzung von Natriumboranat mit Zinkboranat in Äther

Reaktionsgleichung:

$$NaBH_4 + Zn(BH_4)_2 \longrightarrow Na[Zn(BH_4)_3] \qquad (59)$$

Versuchsanordnung: 100-ml-Kölbchen, Magnetrührer und Quecksilber-Überdruckventil.

Durchführung: Ein 100-ml-Kölbchen wurde mit 1 g Natriumboranat (26.43 mMol) und 10 ml einer 0.51m (5.1 mMol) reinen $Zn(BH_4)_2$-Lösung in Äther beschickt (Molverhältnis $Zn(BH_4)_2 : NaBH_4 = 1 : 5.28$). Das Reaktionsgemisch wurde verschlossen und kräftig geschüttelt. Dabei trat weder Reaktionswärme noch Gasentwicklung auf. Man rührte über Nacht, zentrifugierte dann vom Unlöslichen ab und untersuchte die klare Lösung.

Analyse: Je 1 ml der Lösung ergab

Zn: 5.0 ml 0.1m ÄDTE

OH: 15.2 ml 0.1n HCl

B: 15.4 ml 0.1n NaOH.

Damit ergibt sich folgende Verhältnisanalyse:

$$Zn : OH : B = 1 : 3.04 : 3.08.$$

Der Hydridwert wurde nicht bestimmt, weil sich bei der Umsetzung kein Zink abgeschieden hatte und kein Wasserstoffgas frei wurde.

Ausbeute: 98 % d.Th. (10 ml einer 0.50m $Na[Zn(BH_4)_3]$-Lösung = 5.0 mMol).

Ergebnis: Die Umsetzung von reinem Zinkboranat mit Natriumboranat führt in praktisch quantitativer Ausbeute zu dem von H.NÖTH [1] erstmals dargestellten Natrium-tri-boranato-zinkat, $Na[Zn(BH_4)_3]$.

b) Darstellung von Kalium-zink-boranat

Versuch 13: Umsetzung von Kaliumboranat mit Zinkboranat in Äther.

Reaktionsgleichung:

$$2\ KBH_4 + 3\ Zn(BH_4)_2 \longrightarrow K_2[Zn_3(BH_4)_8]. \qquad (60)$$

Versuchsanordnung: siehe Versuch 12.

Durchführung: Ein 100-ml-Kölbchen wurde mit 1.08 g KBH_4 (20 mMol) und 10 ml einer 0.62m ätherischen, reinen Zinkboranatlösung (6.2 mMol $Zn(BH_4)_2$) gefüllt (Molverhältnis $KBH_4 : Zn(BH_4)_2 = 3.22 : 1$). Das Reaktionsgemisch wurde gut geschüttelt, mit einem Rückflusskühler mit Quecksilber-Überdruckventil versehen und im Wasserbad etwa 2 bis 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Suspension zentrifugiert und die klare Lösung untersucht. Während der Reaktion entstand kein Wasserstoff. Die Komplexbildung wurde durch Bestimmung des Verhältnisses Zn : OH : B ermittelt, da für das eingesetzte Zinkboranat nach Versuch 8 der Diplomarbeit L.WINTER [4] genau 1 : 2 : 2 gefunden wurde.

Analyse: Je 1 ml der Lösung ergab folgende Titrationswerte:

Zn: 6.0 ml 0.1m ÄDTE

OH: 15.9 ml 0.1n HCl

B: 15.9 ml 0.1n NaOH.

Daraus errechnet sich folgendes Verhältnis:

$$Zn : OH : B = 1 : 2.65 : 2.65.$$

Um angenähert ganze Zahlen zu erhalten muss obige Gleichung mit 3 multipliziert werden, und so ergibt sich ein Atomverhältnis:

$$Zn : OH : B = 3.00 : 7.95 : 7.95.$$

Die Verbindung $K_2[Zn_3(BH_4)_8]$ fordert ein Atomverhältnis

$$Zn : OH : B = 3 : 8 : 8.$$

Ergebnis: Zinkboranat und Kaliumboranat bilden in Äther ein Kalium-zink-boranat der Zusammensetzung $K_2[Zn_3(BH_4)_8]$. Diese Verbindung wurde erstmals von P.HAGENMÜLLER [19] dargestellt.

Versuch 14: Umsetzung von Kaliumboranat mit Zinkboranat in Tetrahydrofuran.

Versuchsanordnung: siehe Versuch 12.

Durchführung: 5.39 g KBH_4 (100 mMol) und 25 ml 0.41m Zinkboranatlösung in THF (10.25 mMol $Zn(BH_4)_2$), dargestellt nach Versuch 8 der Diplomarbeit L.WINTER, wurden in ein 100-ml-Kölbchen gefüllt (Molverhältnis $Zn(BH_4)_2$: KBH_4 = 1 : 9.75). Nachdem Rückflusskühler und $CaCl_2$-Rohr aufgesetzt waren, hielt man die Suspension 5 Stunden lang bei gelindem Sieden. Dann wurde zentrifugiert und die klare Lösung untersucht.

Analyse: Je 1 ml Lösung ergab folgende Titrationswerte:

Zn: 3.8 ml 0.1m ÄDTE
OH: 7.6 ml 0.1n HCl
B: 7.6 ml 0.1n NaOH

Daraus errechnet sich folgende Verhältnisanalyse:

$$Zn : OH : B = 1.0 : 2.0 : 2.0.$$

Ausbeute an $Zn(BH_4)_2$ = 93 % der eingesetzten Menge.

Ergebnis: Kaliumboranat und Zinkboranat reagieren in Gegenwart von Tetrahydrofuran nicht zu Kalium-zink-boranat. Eine geringe Abnahme der Konzentration der eingesetzten Zinkboranatlösung ist durch Adsorption des $Zn(BH_4)_2$ an KBH_4 zu erklären, das absichtlich in grossem Überschuss zugegeben wurde.

Versuch 15: Umsetzung von Kalium-trimethoxo-zinkat mit Diboran in Äther

Reaktionsgleichungen:

$$3\ KOMe + ZnCl_2 \longrightarrow K[Zn(OMe)_3] + 2\ KCl \qquad (146)$$

$$K[Zn(OMe)_3] + 2\ B_2H_6 \longrightarrow K[Zn(BH_4)_3] + 3\ B(OMe)_3 \qquad (61)$$

Versuchsanordnung:

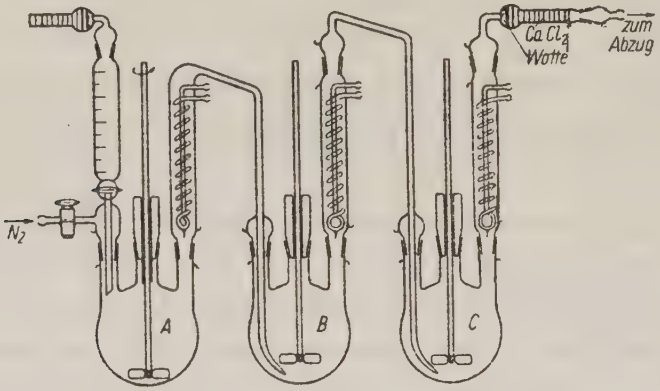


Abbildung 11 Versuchsanordnung zur Darstellung von Metallboranaten oder Boranato-metallaten.

Durchführung: Eine 0.53m $ZnCl_2$-Lösung in Methanol und eine 0.86m KOMe-Lösung in Methanol wurden im Molverhältnis 1 : 3 zur Reaktion gebracht. In stark exothermer Reaktion bildete sich der KCl-Niederschlag. Der Niederschlag setzte sich über Nacht ab.

Aus der klaren, schwach gelb gefärbten Lösung wurden 50 ml (26.5 mMol $K[Zn(OMe)_3]$) in den Kolben B einpipettiert. Die Lösung wurde erst an der Wasserstrahlpumpe (Sicherung gegen Feuchtigkeit), dann an der Ölpumpe (Schutzfalle) bis zur Trockne eingeengt. Der amorphe und schwach gelbliche Rückstand wurde in 300 ml absolut wasserfreiem Äther suspendiert. Im Kolben A wurden 160 mMol Diboran durch Eintropfen von 19.3 ml BF_3-Ätherat (22.5 g) in 300 ml einer 0.82m $LiBH_4$-Lösung in Äther erzeugt und das Diboran in B eingeleitet. Der Kolben C dient zur Absorption des überschüssigen Diborans. Bis auf einen geringen, feinkristallinen Rückstand löste sich die Suspension in Äther. Die Reaktion verlief schwach exotherm. Die Umsetzung war nach 3 bis 4

Stunden beendet. Den Rückstand liess man sedimentieren und dekantierte die klare, farblose Lösung ab. Überschüssiges Diboran und Lösungsmittel wurden abgesaugt und der farblose, sehr hydrolyseempfindliche Rückstand in 300 ml absol. Äther wieder aufgenommen.

Analyse: In je 10 ml Lösung war enthalten:

Zn: 8.25 ml 0.1m ÄDTE
OH: 21.6 ml 0.1n HCl
B: 21.5 ml 0.1n NaOH
H^-: 185.8 ccN (8.745 mMol H_2)

Hieraus ergibt sich

$$Zn : OH : B : H^- = 3.00 : 7.85 : 7.82 : 31.8.$$

Ausbeute: 93 %, bezogen auf eingesetztes Kalium-trimethoxo-zinkat.
Der Rückstand (0.5 g; ber. 0.48 g) wurde mit Äther gewaschen und quantitativ untersucht. Er enthielt noch Chlorid und war hydridaktiv. Ohne Einwaage wurde eine geringe Menge des Rückstandes hydrolysiert und das Verhältnis Alkali zu Bor bestimmt. Wie nach Gleichung (62) (vergl. S.) für KBH_4 zu erwarten, war das Verhältnis OH : B = 1 : 1 (0.27 ml 0.1m HCl : 0.27 ml 0.1m NaOH).

Ergebnis: Kalium-trimethoxo-zinkat und Diboran reagieren in Äther nicht zu $K[Zn(BH_4)_3]$ (entsprechend Gleichung 61), sondern zu $K_2[Zn_3(BH_3)_8]$ (vgl. Gleichung 62, S. 29.

c) Darstellung von Barium-zink-boranat

Versuch 16: Umsetzung von Bariumboranat mit Zinkboranat in Äther-Tetrahydrofuran.

Reaktionsgleichung:

$$Ba(BH_4)_2 + 3\ Zn(BH_4)_2 \longrightarrow Ba[Zn_3(BH_4)_8]. \qquad (63)$$

Versuchsanordnung: siehe Versuch 12.

Durchführung: 3.48 g Bariumboranat-bis-tetrahydrofuranat (11.1 mMol) und 10 ml einer 1.11m ätherischen Zinkboranatlösung (11.1 mMol, dargestellt nach Versuch 9 der Diplomarbeit L.WINTER, wurden in ein Kölbchen gefüllt. Dann kondensierte man noch 20 ml absol. THF in das Reaktionskölbchen und liess die Suspension 2 bis 3 Stunden am Wasserbad (60^0C) unter Rückfluss kochen. Das Reaktionsgemisch wurde abzentrifugiert und die klare Lösung im Wasserstrahlpumpenvakuum eingeengt. Im Kolben blieb ein farbloses, stark lichtbrechendes

und sehr hydrolyseempfindliches Öl zurück, das unter Feuchtigkeitsausschluss zur Einwaage gebracht wurde.

Analyse:

	Einwaage	gefunden	$\frac{\text{mMol}}{100\ \text{mg}}$	% gef.
Ba	608.3 mg	105.5 mg $BaSO_4$	0.074	10.2
Ba	438.7 mg	76.0 mg $BaSO_4$	0.074	10.2
Zn	438.7 mg	9.45 ml ÄDTE	0.215	14.08
B	551.1 mg	32.7 ml OH^-	0.593	6.42
H^-	438.7 mg	220.1 ccN H_2	2.23	2.24

Hieraus ergibt sich

$$Ba : Zn : B : H^- = 1.03 : 3.00 : 8.25 : 31.2,$$

in guter Übereinstimmung mit einer Verbindung der Zusammensetzung

$$Ba[Zn_3(BH_4)_8] = Ba(BH_4)_2 \cdot 3\,Zn(BH_4)_2.$$

Aus den gefundenen %-Werten kann man schliessen, dass in dem untersuchten Öl noch 12 bis 13 Mol THF vorhanden waren.
Berechnet für $Ba[Zn_3(BH_4)_8] \cdot 12$ THF

Ba: 10.43 %, Zn: 14.81 %, B: 6.57 %, H^-: 2.42 %,

berechnet für $Ba[Zn_3(BH_4)_8] \cdot 13$ THF

Ba: 9.85 %, Zn: 14.11 %, B: 6.22 %, H^-: 2.33 %.

Sehr wahrscheinlich handelte es sich noch nicht um ein definiertes Solvat.

Ergebnis: Bariumboranat und Zinkboranat reagieren in einem Äther-Tetrahydrofuran-Gemisch zu einem löslichen Barium-zink-boranat $Ba[Zn_3(BH_4)_8]$.

IV. Elektrochemische Untersuchungen an Zinkboranat und Boranato-zinkaten

1. Elektrische Leitfähigkeit von Zinkboranat in Tetrahydrofuran

Versuch 17: Verdünnungsfunktion einer reinen Zinkboranatlösung in Tetrahydrofuran.

Versuchsanordnung:

a) Der Leitfähigkeitsapparat

Zur Messung der Leitfähigkeit stand ein Messgerät der Firma "Wissenschaft-

lich-Technische Werkstätten", Weilheim/Obb., zur Verfügung. Auf ihm werden Widerstände unter Verwendung einer Brückenschaltung nach Wheatstone gemessen. Als Null-Instrument dient ein magisches Auge. Die Wheatstonsche Brücke kann, je nach Leitfähigkeit, mit einem Wechselstrom von 50 oder 3000 Hz gespeist werden. Bei kleinen und kleinsten Leitfähigkeiten wird man eine Messfrequenz von 50 Hz verwenden, weil hier die Kapazität der Zuleitung zur Messzelle schon stören könnte. Bei grösseren Leitfähigkeiten, wo die Polarisation einer Elektrolytlösung einen störenden Einfluss haben könnte, wird man eine Messfrequenz von 3 kHz bevorzugen. 3 kHz von 10^{-2} S bis 10^{-6} S und 50 Hz von 10^{-5} bis 10^{-8} S. Ein Phasenabgleich erlaubt die Kompensation von Phasenverschiebung, verursacht durch Polarisation bzw. Kapazitäten. Die Ableseskala ist direkt in Ohm bzw. reziproken Ohm = Siemens S geeicht. Die Widerstandswerte können auf 2 Dezimalen genau abgelesen werden.

b) Die Leitfähigkeitszelle

Die Zelle besteht aus 2 eingeschmolzenen Platinblättchen von 1 cm^2 Fläche. Der Abstand der Elektroden voneinander beträgt 1 cm. Über Lüsterklemmen ist die Zelle mit dem Leitfähigkeitsmessgerät leitend verbunden. Die Cu-Drähte sind teilweise in Glasröhrchen eingeschmolzen (siehe Abb. 12).

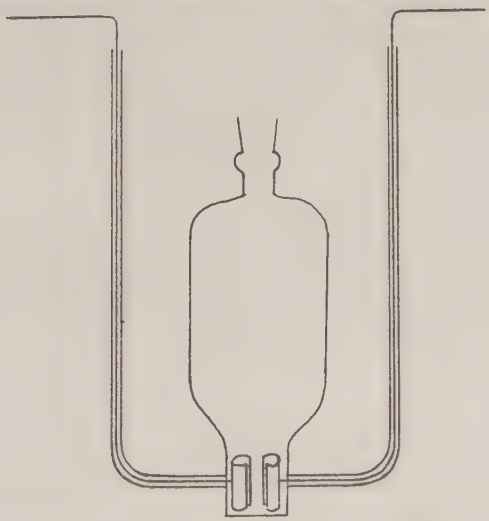


Abbildung 12 Leitfähigkeitszelle nach KOHLRAUSCH für schlecht leitende Elektrolytlösungen

Die Leitfähigkeitszelle ist über den Elektroden etwas erweitert. Der obere Teil ist wieder verengt und trägt eine 14.5 NS Schliffhülse, über die eine 10 ml Bürette mit 14.5 NS Kern, ein Ansatz für den Druckausgleich (oder N_2-Spülung) und eine Nachfüllvorrichtung mit Hahn aufgesetzt werden kann. Ein $CaCl_2$-Rohr verhindert das Eindringen von Feuchtigkeit.
Zur Messung befindet sich die Zelle in einem Ultra-Thermostat von $18^0C \pm 0.01^0$.

Da der Widerstand eines Leiters, $R = \sigma\frac{l}{q}$, von der Länge l und dem Querschnitt q abhängt (σ ist der spezifische Widerstand), so müsste man zur Messung der spezifischen Leitfähigkeit einer Flüssigkeit, $\varkappa = \frac{1}{\sigma}$ Gefässe verwenden, deren Querschnitt genau definiert ist und deren Elektroden sich parallel gegenüberstehen und ausserdem dicht an die Wände anschliessen. Nachdem nun diese Bedingungen für beliebige Messzellen nicht übereinstimmen können, muss die sogenannte Zellkonstante l/q bestimmt werden. Man bereitet hierzu Standardlösungen (KCl-Lösungen) nach F.KOHLRAUSCH [61], deren spezifische Leitfähigkeit genau bekannt ist, und bestimmt die spezifische Leitfähigkeit dieser Lösungen in der Messzelle.

Ein Vergleich der von F.KOHLRAUSCH [61] angegebenen Leitfähigkeiten (int. $\Omega^{-1}cm^{-1}$) mit den von uns bestimmten Werten zeigte eine sehr gute Übereinstimmung. Die Zellkonstante l/q unserer Messzelle besitzt demnach den Wert 1.00, also ist $R = \sigma$. Am Leitfähigkeitsmessgerät kann also die spezifische Leitfähigkeit in reziproken Ohm $1/R$ bzw. $1/\sigma = \varkappa$ direkt abgelesen werden (Dimension: $[\Omega^{-1}cm^{-1}]$). Die molare Leitfähigkeit $\Lambda_c = \frac{\varkappa \cdot 1000}{c}$ $[\Omega^{-1}cm^2]$ errechnet sich aus der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^3$, dividiert durch die Konzentration c in Mol/cm^3.

Durchführung: Vorgelegt wurden 5.0 ml einer 0.59m reinen Zinkboranatlösung (2.95 mMol) in Tetrahydrofuran. Diese wurden mit reinem, frisch destilliertem und wasserfreiem Tetrahydrofuran verdünnt und jeweils die entsprechenden Werte der spezifischen Leitfähigkeit abgelesen.

ml THF	c	log c	κ	Λ_c	log Λ_c
0	0.590	0.771-1	$2.71 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-2}$	0.663-2
1	0.491	0.691-1	2.46 "	5.0 "	0.699-2
2	0.421	0.624-1	2.22 "	5.26 "	0.721-2
3	0.368	0.566-1	2.00 "	5.44 "	0.736-2
4	0.328	0.516-1	1.78 "	5.43 "	0.735-2
5	0.295	0.470-1	1.51 "	5.12 "	0.709-2
6	0.268	0.428-1	1.40 "	5.23 "	0.719-2
7	0.246	0.391-1	1.28 "	5.20 "	0.716-2
8	0.227	0.356-1	1.12 "	4.94 "	0.694-2
9	0.211	0.324-1	1.08 "	5.12 "	0.709-2
10	0.197	0.294-1	1.02 "	5.18 "	0.714-2
11	0.184	0.266-1	$9.80 \cdot 10^{-6}$	5.31 "	0.725-2
12	0.174	0.239-1	9.42 "	5.43 "	0.735-2
13	0.164	0.215-1	8.18 "	5.35 "	0.728-2
14	0.155	0.191-1	8.35 "	5.37 "	0.730-2
15	0.148	0.169-1	8.12 "	5.50 "	0.740-2
16	0.141	0.149-1	7.55 "	5.36 "	0.729-2
17	0.134	0.127-1	7.25 "	5.41 "	0.733-2
18	0.128	0.107-1	7.00 "	6.21 "	0.793-2
19	0.123	0.090-1	6.71 "	5.97 "	0.776-2
20	0.118	0.072-1	6.58 "	5.90 "	0.771-2
23	0.105	0.022-1	5.62 "	5.43 "	0.735-2

Aus der Leitfähigkeitszelle wurden 20 ml Lösung, nach vorheriger guter Durchmischung, abpipettiert. Somit befanden sich noch 8 ml Lösung in der Zelle (0.844 mMol). Es wurde weiter mit Tetrahydrofuran verdünnt.

ml THF	c	log c	$\varkappa$	Λ_c	log Λ_c
0	0.0937	0.972-2	$4.68 \cdot 10^{-6}$	$5.00 \cdot 10^{-2}$	0.699-2
2	0.0844	0.926-2	4.32 "	5.12 "	0.709-2
3	0.0767	0.885-2	3.92 "	5.10 "	0.708-2
4	0.0703	0.847-2	3.57 "	5.07 "	0.705-2
9	0.0496	0.695-2	2.82 "	5.68 "	0.754-2
19	0.0308	0.489-2	2.03 "	6.60 "	0.820-2
24	0.0264	0.422-2	1.82 "	6.90 "	0.839-2
29	0.0228	0.358-2	1.68 "	7.37 "	0.867-2
34	0.0200	0.301-2	1.54 "	7.70 "	0.886-2
39	0.0179	0.253-2	1.40 "	8.24 "	0.916-2

Ergebnis: Aus der graphischen Darstellung (siehe Seite 33, Abb.1) folgt, dass im Bereich 0.6 bis 0.05 Mol 1 $Zn(BH_4)_2$ die Leitfähigkeit durch Komplex-Ionen-Bildung

$$2\ Zn(BH_4)_2 \longrightarrow [Zn(BH_4)]^+ + [Zn(BH_4)_3]^- \qquad (67)$$

bedingt ist.

Bei grösserer Verdünnung überlagert sich der Komplex-Ionen-Bildung die Dissoziation des Zinkboranats nach

$$Zn(BH_4)_2 \longrightarrow [Zn(BH_4)]^+ + [BH_4]^-. \qquad (69)$$

2. Elektrische Leitfähigkeit von Boranato-zinkaten in Tetrahydrofuran

Versuch 18: Verdünnungsfunktion einer $Li|Zn(BH_4)_3|$-Lösung in Tetrahydrofuran.

Versuchsanordnung: siehe Versuch 17.

Durchführung: Vorgelegt wurden 2 ml einer 1.05m $LiBH_4$-Lösung in THF (2.1 mMol) und 4.4 ml einer 0.48m reinen $Zn(BH_4)_2$-Lösung (2.1 mMol) in THF. Das Molverhältnis war somit 1 : 1. Die Gesamtkonzentration betrug 0.3281m.

ml THF	c	log c	$\varkappa$	Λ_c	log Λ_c
0	0.328	0.51587-1	$1.00 \cdot 10^{-3}$	3.05	0.48430
1	0.250	0.39794-1	1.25 "	5.00	0.69897
2	0.202	0.30535-1	1.93 "	9.56	0.98046
3	0.169	0.22789-1	2.10 "	12.4	1.09342
4	0.146	0.16435-1	2.18 "	14.95	1.17464
5	0.128	0.10721-1	2.18 "	17.04	1.23147
10	0.079	0.89763-2	1.43 "	18.10	1.25768
15	0.058	0.76343-2	1.10 "	18.95	1.27761
20	0.045	0.65321-2	$8.40 \cdot 10^{-4}$	18.65	1.27068
25	0.037	0.56820-2	7.75 "	20.9	1.32015
30	0.032	0.50515-2	6.50 "	20.3	1.30750
35	0.027	0.43136-2	5.50 "	20.3	1.30750
40	0.024	0.38021-2	4.08 "	17.0	1.23045

Ergebnis: Im Bereich einer 0.128m - 0.024m $Li[Zn(BH_4)_3]$-Lösung verläuft die log Λ_c/log c-Kurve parallel zur Abszisse (vergleiche Abb.2, Seite 34), was auf Komplex-Ionen-Bildung 2 $[LiZn(BH_4)_3] \longrightarrow Li^+ + [LiZn_2(BH_4)_6]^-$ zurückgeführt werden kann. Im Bereich höherer Konzentrationen spricht der Kurvenverlauf für eine Ionenpaarbildung nach einem Dissoziationsmechanismus, obgleich bei höherer Konzentration Assoziation zu erwarten ist.

Versuch 19: Verdünnungsfunktion einer $Li_2[Zn(BH_4)_4]$-Lösung in Tetrahydrofuran.

Versuchsanordnung: siehe Versuch 17.

Durchführung: Vorgelegt wurden 2 ml einer 1.05m $LiBH_4$-Lösung in THF (2.1 mMol) und 2.2 ml einer 0.48m $Zn(BH_4)_2$-Lösung in THF (1.05 mMol). Molverhältnis $LiBH_4$: $Zn(BH_4)_2$ = 2 : 1.

ml THF	c	log c	κ	Λ_c	log Λ_c
0	0.252	0.4014-1	$2.3 \cdot 10^{-3}$	9.14	0.96095
1	0.202	0.30535-1	2.7 "	13.35	1.12548
2	0.170	0.23045-1	2.9 "	17.05	1.23172
3	0.147	0.16435-1	2.95 "	21.0	1.32222
4	0.129	0.11059-1	2.88 "	22.3	1.34830
5	0.115	0.06070-1	2.75 "	24.45	1.38828
6	0.103	0.01284-1	2.50 "	26.30	1.41996
10	0.074	0.86923-2	1.67 "	22.60	1.35411
15	0.055	0.74036-2	1.17 "	21.30	1.32838
20	0.043	0.63347-2	$9.88 \cdot 10^{-4}$	22.9	1.35984
25	0.036	0.55630-2	7.90 "	21.9	1.34044
30	0.031	0.49136-2	6.50 "	20.9	1.32015
35	0.029	0.46240-2	5.45 "	18.8	1.27416
40	0.024	0.38021-2	4.80 "	20.0	1.30103
45	0.022	0.34242-2	4.20 "	19.55	1.29115
50	0.019	0.27875-2	3.85 "	20.25	1.35218
55	0.018	0.25527-2	3.50 "	19.55	1.29115
60	0.016	0.21748-2	3.23 "	19.39	1.28767
65	0.015	0.18184-2	3.00 "	19.73	1.29528
70	0.014	0.14613-2	2.7 "	19.28	1.28523

Ergebnis: Wie in Versuch 18 verläuft auch beim $Li_2[Zn(BH_4)_4]$ die log Λ_c/log c-Funktion im Bereich von 0.146m bis 0.014m etwa parallel zur Abszisse. Somit ist ein Rückschluss auf Komplex-Ionen-Bildung gemäss Gleichung 71 gerechtfertigt. Der steile Anstieg der Kurve im Bereich höherer Konzentrationen weist auf eine Dissoziation hin.

3. Bestimmung von Überführungszahlen

a) Allgemeine experimentelle Hinweise

Nach G.KORTÜM und A.WELLER [43] müssen bei der Messung von Überführungszahlen folgende experimentelle Einzelheiten beachtet werden:

1. Verhinderung von Konvektion der Elektrolytlösung durch
   a) erschütterungsfreie Aufstellung des Überführungsapparates,
   b) Messung im Thermostaten,

c) geeignete Formgebung des Überführungsapparates,
d) Vermeidung von Bläschenbildung an den Elektroden.

2. Auswahl geeigneter Elektroden,
3. genaue Messung der durchflossenen Strommenge.

Zu 1a): Die Lösungsmittel mit geringer Viskosität werden im allgemeinen gelöste Stoffe oder Partikel auf äussere Erschütterungen hin schneller durchmischen als solche mit gröserer Viskosität. Tetrahydrofuran ist ein Lösungsmittel mit geringer Viskosität. Wegen seiner guten Lösungsmitteleigenschaften für Metallboranate und wegen seiner guten elektrischen Leitfähigkeit wurde es in unseren Versuchen als Lösungsmittel verwendet. Leider hat man aber wegen seiner geringen Viskosität mit Konvektion durch äussere kleine Erschütterungen zu rechnen. Um eine Durchmischung dieser Lösungen im Überführungsapparat zu verhindern - besonders bei längerer Versuchsdauer - wurde der Apparat über eine Klammer und Muffe an einem schweren Stativ befestigt. Das Stativ selbst stand auf einer 2 cm dicken Schaumgummiplatte.

Zu 1b): Der Überführungsapparat tauchte so weit in das Wasser eines Thermostaten ein, dass die in den Überführungsapparat eingefüllte Lösung einige Zentimeter unterhalb des Wassers stand. Durch den Rührmotor des Thermostaten wurde das Wasser stark turbuliert, so dass Erschütterungen des Überführungsapparates zu befürchten waren. Deshalb wurde eine mit kleinen Löchern versehene Blechbüchse in den Ultra-Thermostat gestellt und der Überführungsapparat in die Mitte der Büchse gebracht. Dadurch wurde der Überführungsapparat nicht nur auf $18^0C \pm 0.01$ gehalten, sondern auch weitgehend vor Erschütterungen durch strömendes Wasser im Thermostaten geschützt. Konvektion entsteht auch durch die bei der Gleichstromelektrolyse auftretende JOULEsche Wärme. Diese Wärmemenge war aber in unserem Falle viel zu gering, denn der Stromfluss betrug nur wenige Milliampere (mA). Ausserdem führte der Thermostat die auftretende JOULEsche Wärme sofort ab. Nach G.KORTÜM [43] verursacht eine Temperaturänderung von $\pm 1^0C$ eine Änderung der Überführungszahl von etwa 0.5 %.

Zu 1c): Für den Überführungsapparat wurde die U-Form gewählt. Für sehr genaue Messungen werden gewinkelte Rohre empfohlen, um Konvektionsströmungen auszuschliessen. Die Röhren, welche die Elektroden über eine Elektrolytlösung verbinden, sollen ein Verhältnis Rohrlänge (cm) : Rohrquerschnitt (cm^2) wie 30 : 1 besitzen. McINNES und DOLE [62] empfehlen sogar ein Verhältnis 68 : 1.

In unserem Fall war dies praktisch nicht möglich, denn der Stromdurchfluss wäre dann so gering gewesen, dass trotz langer Elektrolysenzeit keine gut messbare Coulombzahl zu ermitteln gewesen wäre. Ausserdem wird dadurch die Konzentrationsverschiebung in den Elektrodenräumen so gering, dass der Fehler beim Bestimmen der Konzentrationsdifferenz grösser wird, als der Fehler, der durch die Vermeidung der Konvektion hervorgerufen wird. Weiterhin sollen keine Diaphragmen oder Verengungen den Weg der Ionen von Elektrode zu Elektrode behindern. Dies gelang uns durch Einbau von Steckverschlüssen (siehe Apparaturbeschreibung, Seite 96. Die Lage der Anoden und Kathoden richtete sich danach, ob während des Versuchs die Dichte des Anolyten bzw. Katholyten zu oder abnimmt. Je nachdem sind die Elektroden am Apparat tief oder hoch anzubringen. In unserem Falle war ein Dichteunterschied wohl zu vernachlässigen, weil die insgesamt durchgeflossene Strommenge sehr klein war.

Zu 1d): Wegen der Gasentwicklung an der Anode wurden die Elektroden im Überführungsapparat hoch angesetzt, weil dadurch die Gasbläschen den kürzesten Weg durch die Lösung zurücklegen (weitgehende Vermeidung von Konvektion).

Zu2: Als Elektroden dienten Platinelektroden von 1 cm^2 Fläche. Die negativ gepolte Elektrode (Kathode) wurde mit Quecksilber überschichtet (siehe Beschreibung der Apparatur). Das Quecksilber ist in der Lage, die abzuscheidenden Metalle (Li oder Zn) als Amalgame zu binden. Verwendet man hingegen Platinkathoden bei der Elektrolyse von Zinkboranatlösungen, so wächst ein grosser Zinkbaum auf der Kathode. Von diesem gelangen beim Entleeren des Kathodenraumes sehr leicht Zinkteilchen in die Lösung, wodurch das Versuchsergebnis gefälscht wird. Versuchsweise wurde Quecksilber auch als Anode verwendet, jedoch überzog sich das Metall nach kurzer Elektrolysedauer mit einer schwarzen Schicht. Deshalb wurden für Metallboranat-Elektrolysen Quecksilberkathoden und Platinanoden verwendet.

Zu 3: Die insgesamt durchflossene Elektrizitätsmenge wurde mit einem Silbercoulombmeter gemessen. Die abgeschiedene Silbermenge, dividiert durch das Atomgewicht des Silbers, ergibt die Anzahl der durch die Zelle geflossenen Coulomb (FARADAYsches Gesetz). Zur Sicherheit der Bestimmung verwendete man zwei Silbercoulombmeter (siehe Versuchsanordnung Seite 100, Abb.14). Die Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes, selbst unter extremsten Bedin-

gungen (Pyridin, Chinolin oder Benzonitril als Lösungsmittel, bei extrem hohen Drucken oder in Schmelzen), wurde in neuerer Zeit vielfach bestätigt.

b) Schwierigkeiten bei der Messung der HITTORFschen Überführungszahl bei Anwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel

Unter den nicht protonenaktiven, gebräuchlichen Lösungsmitteln besitzt THF sehr gute Lösungseigenschaften. Bisher wurden jedoch noch keine Bestimmungen der Überführungszahlen von einfachen Salzen in diesem Lösungsmittel durchgeführt. Somit bestehen leider keine Vergleichsmöglichkeiten für die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Überführungszahlen. Äther besitzt eine Eigenleitfähigkeit von etwa $4 \cdot 10^{-13}$ $Ohm^{-1}cm^{-1}$, die von THF ist nicht bekannt, dürfte jedoch etwa die gleiche Grössenordnung besitzen. Die Haupt - schwierigkeit bei der Bestimmung der Überführungszahl besteht darin, dass bei reinem $Zn(BH_4)_2$-Lösungen in THF die Leitfähigkeit sehr gering ist, was einen geringen Stromdurchgang (mA) zur Folge hat. Im Gebiete grösserer Verdünnung, unter 0.25 Mol Liter, ist die Überführungszahl mit dieser Methode nicht mehr messbar, da dann zu geringe Konzentrationsverschiebungen im Kathoden- und Anodenraum auftreten und sich trotz überlanger Elektrolysezeiten kaum wägbare Mengen an Silber in den Coulombmetern abscheiden ($I \cdot t$ = Coulomb [A·sec]). Grosse Schwierigkeiten bereitete auch die grosse Hydrolyseempfindlichkeit der Boranatlösungen in THF. Wenn in Versuch 23 nur 3 gemessene Überführungszahlen angegeben werden, so liegt das daran, dass der Rest aller anderen Versuche (etwa 20) verworfen werden musste, da entweder Hydrolyse eintrat oder apparative Unzulänglichkeiten den Versuch zunichte machten oder die Bestimmungen einer kritischen Auswertung nicht standhielten.

Als weitere Schwierigkeit und eventuelle Fehlerquelle ist die Verdampfung des Lösungsmittels (THF) zu erwähnen. In den Versuchen 20, 21, 22 dürfte jedoch wegen der relativ kurzen Elektrolysezeiten (37 min, 33 min, 124 min) ein nennenswerter Fehler durch die Verdampfung des Tetrahydrofurans auszuschliessen sein. Im Versuch 23 hingegen ist die Elektrolysezeit sehr lange, weil die Lösung schon so verdünnt war, dass der Stromdurchgang sehr gering und mit einem Multavi-II-Amperemeter gerade noch messbar war. Die Überführungsversuche an reinen Zinkboranatlösungen (gemäss Versuch 23) wurden in der Weise durchgeführt, dass die Lösungen im Anoden- oder Kathodenraum einmal vor und einmal nach der Elektrolyse gewogen und der Gehalt der Lösungen bestimmt wurde.

Diese Methode führte leider nicht zum Erfolg, weil die Wägungen durch die Verdampfung des THF ungenau waren und auch sonst apparative Unzulänglichkeiten die Gehaltsbestimmung der Elektrolytlösungen Schwierigkeiten bereitete. Der Fehler, der durch die Solvatation der Ionen bei der Messung der Überführungszahlen entsteht, ist viel geringer als der Fehler, welcher durch die Verdampfung des Lösungsmittels verursacht wird. Eine Verdampfung ist aber nicht zu vermeiden, weil sich an der Anode ein Gas - vermutlich Wasserstoff und Diboran - entwickelt. Bestenfalls kann man die Verdampfung im Anoden- und Kathodenraum durch konstante Temperatur und gleiche Oberfläche angleichen.

Deshalb wurden bei der Messung der Überführungszahlen die Konzentrationsänderungen im Kathoden- und Anodenraum bestimmt. Auf die Bestimmung der Gewichtsänderung musste verzichtet werden. Durch Messung der Überführungszahl an einer verdünnten wässrigen Salpetersäurelösung wurde geprüft, ob durch die Bestimmung der Konzentrationsänderung allein brauchbare Ergebnisse erzielt werden können. Zugleich sollte damit auch der Überführungsapparat geeicht werden. Wie man aus der Eichtabelle Seite 101 ersieht, weichen die mit unserem Apparat und unserer Methode gefundenen Werte um den Faktor 1.34 von den in der Literatur angegebenen Werten ab.
Die Überführungszahlen wurden im Falle von Zinkboranatlösungen in THF mit steigender Konzentration grösser (siehe Seite 106). Mehr sollte aber mit dieser vereinfachten Methode nicht erreicht werden, denn eine starke Änderung der Überführungszahlen bei steigender Konzentration beweist den autokomplexen Charakter von Elektrolytlösungen.

c) Beschreibung der Apparatur zur Bestimmung der Überführungszahl nach HITTORF

Der Überführungsapparat war U-förmig gebaut und ähnelte damit dem von W.NERNST empfohlenen Apparat zur direkten Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit bei gefärbten Ionen. Der hier beschriebene Apparat wurde aus einer Reihe von anderen Apparaten entwickelt, die sich für unsere Messungen als ungeeignet erwiesen [+]. Wie aus der Zeichnung (Abb. 13, Seite 98) ersichtlich ist, sind zwei Platinbleche von je 1 cm^2 Fläche als Elektroden an den

[+]) Für die tatkräftige Mithilfe bei der Entwicklung der in vorliegender Arbeit verwendeten Geräte danke ich Herrn A. OCHS, dem Glasbläsermeister des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München, recht herzlich.

seitlichen Taschen des Überführungsapparates eingeschmolzen. Die Stromzuführungen befinden sich in Glasröhrchen, wodurch die Berührung der leitenden Teile mit dem Wasser des Thermostaten vermieden wird.

Anoden- und Kathodenraum konnten mittels Steckverschlüssen gegen den Mittelraum abgeschlossen werden, so dass eine wesentliche Verengung des Innendurchmessers der Apparatur vermieden wurde (sonst: geringer Stromdurchgang und Konvektion). Die Steckverschlüsse wurden über gasdichte Führungen bewegt. Auf diese Weise konnten Anolyt und Katholyt von der Elektrolytlösung des Mittelraums abgeschlossen werden. Durch Lösen der Schliffverbindungen konnte man die einzelnen Lösungen getrennt untersuchen. Der Mittelraum diente als Halterung für die ganze Apparatur und zugleich als Einfüllstutzen für die Lösungen.

d) Durchführung der Bestimmung

Der Überführungsapparat wurde einige Male mit der zu untersuchenden Lösung solange gespült, bis an den Glaswänden keine Gasentwicklung mehr auftrat. Bei allen Versuchen wurde die zu untersuchende Lösung bis zur Eichmarke gefüllt. Nach der Elektrolyse wurde darauf geachtet, dass keine Änderung der Flüssigkeitshöhe an dieser Marke feststellbar war. Die beiden Platintiegel (Silbercoulombmeter) wurden mit reiner 30proz. Silbernitratlösung gefüllt und der Strom [+)] eingeschaltet. Am Multavi-II, das in Serie geschaltet war, konnte die Stromstärke (mA) ungefähr abgelesen werden. Die ungefähre Elektrolysezeit t (sec) konnte so überschlagsweise errechnet werden, denn grosse (kleine) Stromstärken bedingen kurze (lange) Elektrolysezeiten. Die Steckverschlüsse blieben während des Versuchs geöffnet. Hatte sich eine wägbare Silbermenge in den Coulombmetern abgeschieden, so unterbrach man den Versuch, indem man die Steckverschlüsse vorsichtig nach unten schob (Vermeidung von Konvektion). Jetzt nahm man den Apparat aus dem Thermostat und untersuchte die Lösungen des Anoden-, Kathoden- und des Mittelraumes getrennt, durch Lösen der Schliffverbindungen. Vorher musste der Apparat mit Watte sorgfältig vom Wasser des Thermostaten befreit und getrocknet werden. Aus dem Mittelraum wurden in eine trockene Pipette schnell 10 ml Lösung gesaugt und nach Hydrolyse

---

[+)] Herrn Priv.-Doz. Dr. I. UGI danke ich herzlich für die leihweise Überlassung eines Selengleichrichters.

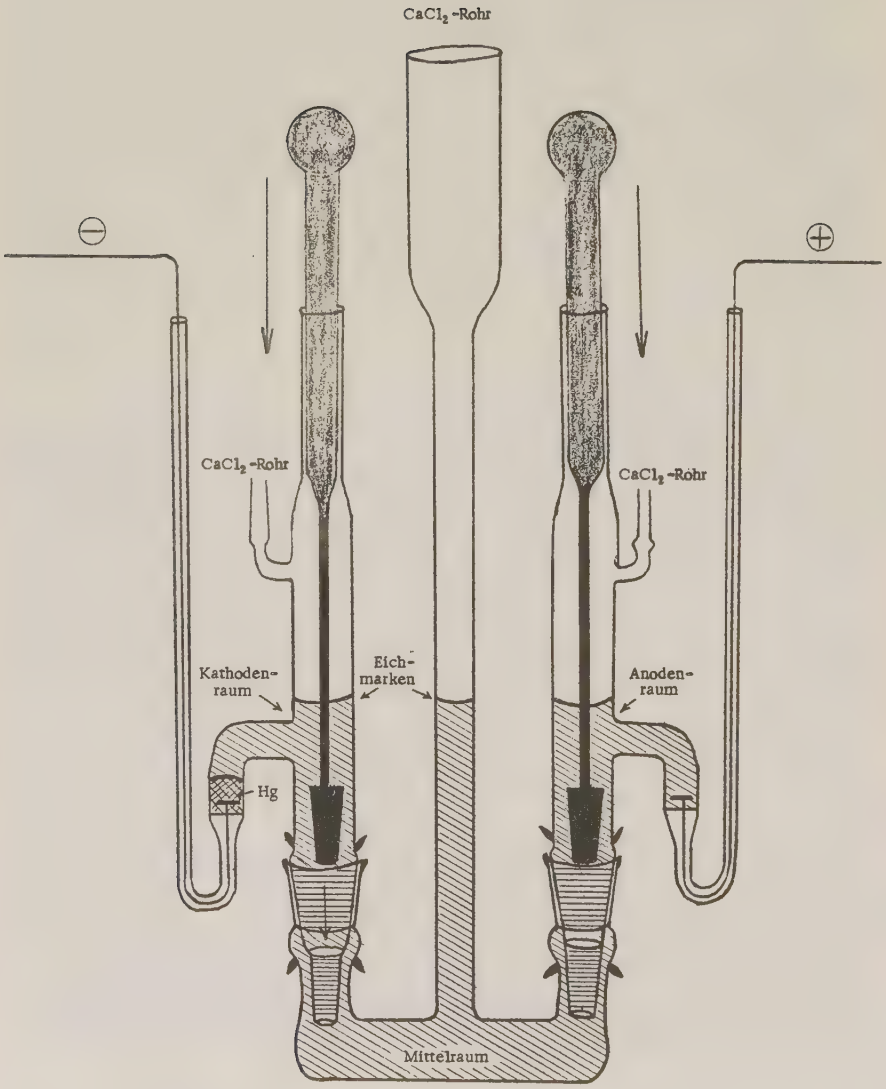


Abbildung 13

Apparatur zur Bestimmung der Überführungszahl nach W.HITTORF

die Übereinstimmung der Konzentration mit der ursprünglich eingesetzten Lösung überprüft. Hatte sich die Konzentration nicht verändert, so entleerte man den Inhalt des Anoden- und Kathodenraums durch Heben der Steckverschlüsse. Die Lösungen liess man schnell in trockene, hohe Bechergläser ablaufen [+)], schüttelte einmal kurz und pipettierte je 10 ml Anolyt und Katholyt in die sorgfältig getrocknete Pipette. Nach Hydrolyse wurde die Molarität der Lösungen bestimmt. Die Platintiegel (Coulombmeter), die als Kathoden geschaltet waren, wurden entleert und fünfmal mit destilliertem Wasser gespült. Zuletzt wusch man mit reinem Aceton und trocknete die Tiegel, an denen jetzt schöne Silberkristallite hingen, bei 100°C im Trockenschrank. Darauf wurden die Tiegel gewogen. In gleicher Weise wurden die Tiegel vor der Elektrolyse behandelt. Als Anoden wurden reine Silberstäbe verwendet. Bei den im allgemeinen geringen Stromstärken wurde nie ein Abfallen von Silberteilchen von der Anode beobachtet, so dass Fehler dieser Art auszuschliessen waren. Silbercoulombmeter gelten nach F.KOHLRAUSCH [63] als die zuverlässigsten und genauesten Apparate zur Messung der Strommenge.

[+)] Entleert man die Lösung aus dem Kathodenraum, so giesst man auch das Quecksilber ab. Im Becherglas lässt sich aber die Lösung bequem vom Quecksilber abpipettieren.

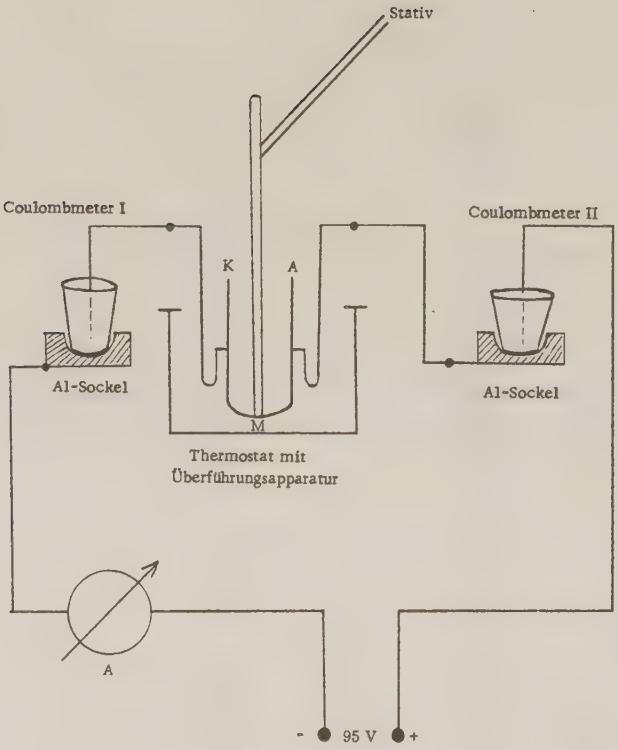


Abbildung 14

Versuchsanordnung zur Messung der Überführungszahl nach HITTORF +)

+) Die beiden Aluminiumsockel, der Thermostat und das Stativ zur Befestigung der Überführungsapparatur standen auf Schaumgummiplatten.

e) Eichung der Apparatur zur Bestimmung der Überführungszahlen nach HITTORF

Eichflüssigkeit: verdünnte Salpetersäure
Temperatur: $18^0C \pm 0.01^0C$
Klemmenspannung: 95 Volt Gleichstrom

	Dimension	Symbol	Versuch I	Versuch II	Versuch III
Stromdurchgang	mA	I	240	140	40-42.5
ursprüngl. Konzentration	mMol/10 ml	c_0	2.68	1.96	0.475
Mittelraum-konzentration	mMol/10 ml	c_M	2.65	1.96	0.475
Kathodenraum-konzentration	mMol/10 ml	c_K	2.311	1.745	0.207
Anodenraum-konzentration	mMol/10 ml	c_A	2.995	2.180	0.743
$c_0 - c_K$		Δc_K	0.342	0.215	0.268
Auswaage Ag I	mg	-	327.9	190.4	232.6
Auswaage Ag II	mg	-	327.8	190.6	232.5
Strommenge $\frac{\text{mg Ag}}{\text{Atomgew. Ag}}$		I·t	3.040	1.767	2.156
$\frac{c_0 - c_K}{I \cdot t} = n_A$		n_A	$\frac{0.342}{3.040}$	$\frac{0.215}{1.767}$	$\frac{0.268}{2.156}$
Überführungszahl des Anions n_A			0.121	0.121	0.124
			für 0.268 Mol/l	für 0.196 Mol/l	für 0.0475 Mol/l

Die Lösungen in den Versuchen I und II wurden mit einer Makrobürette, im Versuch III mit einer Mikrobürette austitriert. Das Ergebnis zeigt schöne Übereinstimmung der Überführungszahlen.

Vergleichswerte der Literatur [64]

LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Physik.-chem. Tabellen, 5.Auflage, 2.Band, Berlin, Springer-Verlag (1923), Seite 1102.

Überführungszahlen des Anions in wässriger Lösung für Salpetersäure.

Val/l	Temp.	n_A	Lit.
0.05	25°C	0.172	65
0.25-0.007	18°C	0.170	66
0.06	20°C	0.156	67
0.02-0.007	-	0.160	68
∞Verdünnung	-	0.165	69

Ergebnis: Aus den Überführungsversuchen I, II und III erkennt man die Übereinstimmung der ermittelten Überführungszahlen des Nitrat-Anions n_A bei verschiedenen Konzentrationen. Der Mittelwert beträgt 0.122 bei 0.268 bis 0.0475 Mol/l. Ein empirischer Faktor errechnet sich aus den in der Literatur angegebenen Werten n_A = 0.164 zu 1.34. Das Eichvolumen und dieser Faktor werden bei den folgenden Versuchen berücksichtigt.

f) Bestimmung der Wanderungsrichtung von Zink in Boranato-zinkaten

Versuch 20: Bestimmung der Wanderungsrichtung von Zink-Ionen in einer Lösung von $Zn(BH_4)_2$: $LiBH_4$ = 1 : 2 in THF unter Einwirkung eines elektrischen Kraftfeldes.

Durchführung: Eine 0.41m Zinkboranatlösung in THF (vgl. Versuch 9, Diplomarbeit L.Winter) und eine 1.025m Lithiumboranatlösung in THF wurden im Molverhältnis 1 : 2 vereinigt und gut durchmischt. Die Lösung wurde in den Übergangsapparat gefüllt und elektrolysiert.

Klemmenspannung:	95 Volt Gleichstrom.
Stromdurchgang:	6.5 mA.
Zeit:	etwa 37 min = 2220 sec · 6.5 mA = 0.144 mVal (überschlagsweise berechnet)

Die Coulombzahl I·t (A·sec) wurde, da sich die Stromstärke I während des Versuchs änderte, in 2 Silbercoulombmetern gemessen.

Coulombmeter I: Auswaage Silber: 16.1 mg

Coulombmeter II: Auswaage Silber: 16.1 mg

= 0.149 mVal.

Konzentration der Lösung
vor der Elektrolyse: 0.1082 mMol Zn/ml

Konzentration der Lösung
nach der Elektrolyse
aus dem Mittelraum: 0.1082 mMol Zn/ml

Konzentration der Lösung
nach der Elektrolyse
aus dem Kathodenraum: 0.0974 mMol Zn/ml

Konzentration der Lösung
nach der Elektrolyse
aus dem Anodenraum: 0.1142 mMol Zn/ml

Es wurden jeweils 10 ml Lösung hydrolysiert und mit einer 0.1m ÄDTE-Lösung komplexometrisch bestimmt. Dabei wurde eine Mikrobürette (Gesamtvolumen 5 ml) verwendet.

Ergebnis: Die Konzentrationszunahme von Zink im Anodenraum kann nur durch Komplexbildung:

$$2\ LiBH_4 + Zn(BH_4)_2 \longrightarrow Li_2[Zn(BH_4)_4] \qquad (147)$$

gedeutet werden.
Wenn keine Komplexbildung nach obiger Gleichung stattgefunden hätte, so müsste sich die Zinkkonzentration im Anodenraum verringert haben. Dies gilt auch (siehe auch Versuch 23), wenn man für Zinkboranatlösungen autokomplexes Verhalten annimmt. Eine gleichzeitige Bestimmung von Li und Bor in diesen Lösungen ist wegen des unscharfen Umschlages der verwendeten Indikatoren (Pufferung durch Zink) nur schlecht möglich.

Versuch 21: Bestimmung der Wanderungsrichtung von Zink-Ionen in Lösungen von $Zn(BH_4)_2 : LiBH_4 = 1 : 2$ in THF unter Einwirkung eines elektrischen Feldes.

Durchführung: Eine 1.48m Zinkboranatlösung in THF und eine 0.635m Lithiumboranatlösung in THF wurden im Molverhältnis 1 : 2 vereinigt und gründlich durchgemischt. Die so erhaltene Lösung wurde in den Überführungsapparat gefüllt und einer Elektrolyse unterworfen.

Klemmenspannung: 95 Volt Gleichstrom

Stromdurchgang: 18.8 mA

Zeit: ungefähr 33 min = 1980 sec·18.8 mA = 0.372 mVal

Diese Coulombzahl ist in unseren Versuchen nur approximativ und wurde in zwei seriengekoppelten Silbercoulombmeter exakt bestimmt:

Coulombmeter I: Auswaage Silber 43.9 mg

Coulombmeter II: Auswaage Silber 44.0 mg

= 0.407 mVal

Konzentration der Lösung
vor der Elektrolyse: 0.2755 mMol Zn

Konzentration der Lösung
nach der Elektrolyse
aus dem Mittelraum: 0.2755 mMol Zn

Konzentration der Lösung
aus dem Kathodenraum: 0.2420 mMol Zn

Konzentration der Lösung
aus dem Anodenraum: 0.2950 mMol Zn

Jeweils 10 ml Lösung wurden abpipettiert und zuerst mit Methanol und dann mit Wasser hydrolysiert. Die Konzentration des Zinks wurde aus einer 50 ml Bürette mit einer 0.1m ÄDTE-Lösung bestimmt.

Ergebnis: Wie in Versuch 20 tritt eine Konzentrationserhöhung des Zinks im Anodenraum auf. Coulombzahl und Konzentration der Lösung wurden im Versuch 21 gegenüber Versuch 20 variiert. Nachdem in beiden Versuchen die Konzentration des Zinks im Anodenraum deutlich zunahm, kann man mit Sicherheit auf die Existenz eines Koordinationskomplexes (Anionen-Komplex) schliessen.

Versuch 22: Nachweis von Zinkat-Anionen durch Bestimmung des Wanderungssinns von Zink in "Zinkboranat"-Lösungen nach O.KLEJNOT [3] (vgl.Versuch 7, Diplomarbeit L.WINTER).

Auf Grund der Verhältnisanalyse der Zinkboranatlösung in Versuch 7 der Diplomarbeit und der relativ hohen Leitfähigkeit gegenüber der komplexfreien Zinkboranat-Lösungen nach Versuch 9 der Diplomarbeit, wurde vermutet, dass ein geringer $NaBH_4$-Überschuss von der Darstellung her (vgl. Seite 12 und Seite 41)zur Komplexbildung $Na[Zn(BH_4)_3]$ geführt hatte.
Es wurde also eine "Zinkboranatlösung" nach Versuch 7 der Diplomarbeit in den Überführungsapparat gefüllt und etwa 2 h 4 min elektrolysiert.

Durchführung:

Klemmenspannung: 95 Volt Gleichspannung
Stromdurchgang: 1.65-1.68 mA
Zeit: 2 h 4 min = 7440 sec
Strommenge: ungefähr 0.1228 Coulomb
Exakte Strommenge:
Coulombmeter I: Auswaage Silber 14.0 mg
Coulombmeter II: Auswaage Silber 14.0 mg
= 0.1298 mVal

Konzentration der ursprünglich eingesetzten Lösung:	0.098 mMol
Konzentration des Mittelraumes nach dem Versuch:	0.098 mMol
Konzentration der Lösung aus dem Kathodenraum:	0.088 mMol
Konzentration der Lösung aus dem Anodenraum:	0.1057 mMol

Ergebnis: Die Zunahme der Konzentration von Zink im Anodenraum beweist das Vorhandensein von $Na[Zn(BH_4)_3]$.

g) Bestimmung der Überführungszahl an reinen Zinkboranatlösungen in Tetrahydrofuran bei versch. Konzentrationen

Versuch 23: Messung der Überführungszahl nach HITTORF von halogen- und komplexfreien Zinkboranatlösungen in Tetrahydrofuren bei 18^0C.

Durchführung: Klemmenspannung in den Versuchen a, b, c war 95 Volt Gleichstrom. (Siehe Seite 106).

Ergebnis:

1. Aus den Versuchen a, b und c erkennt man, dass die Zinkkonzentration sowohl im Kathoden- wie im Anodenraum abnahm.

2. Die Überführungszahlen des Boranat-Anions n_A wurden mit zunehmender Konzentration des Zinkboranats grösser. Die errechneten Überführungszahlen sind "anomal", d.h. Zinkboranat liegt in der THF-Lösung assoziiert bzw. autokomplex vor. Mit steigender Konzentration nimmt der autokomplexe

Charakter zu (vgl. Abb. 4, Seite 42).

3. Extrapoliert man die Überführungszahl des Anions auf unendliche Verdünnung, so liegt die Überführungszahl $n_{BH_4^-}$ etwa bei 0.7.

	Versuch a	Versuch b	Versuch c
Stromdurchgang	1.0 mA	0.5 mA	0.025 mA
Zeit	3 h	11 h 50	69 h
geschätzte Strommenge I·t	0.108 A·sec	0.213 Asec	0.0621 A·sec
eingesetzte Konzentration c_0	2.1215m	1.2364m	0.28m
Mittelraum c_M mMol/10 ml Lösung	21.215	12.364	2.815
Kathodenraum c_K mMol/10 ml Lösung	20.950	12.055	2.785
Anodenraum c_A mMol/10 ml Lösung	21.10	12.13	2.805
$c_0 - c_K$	0.265	0.309	0.030
Auswaage Silber I	12.1 mg	23.5 mg	6.3 mg
Auswaage Silber II	12.1 mg	23.7 mg	6.2 mg
mg Ag/Atomgewicht Ag	0.112	0.218	0.0579
$\frac{c_0 - c_K}{\text{mVal Zn}}$ [+)] $= n_A$	$\frac{0.265}{0.056}$	$\frac{0.309}{0.109}$	$\frac{0.030}{0.289}$
$n_A \cdot f_{emp}$	5.85 bei 2.12 Mol/l	3.79 bei 1.23 Mol/l	1.39 bei 0.28 Mol/l

[+)] $\text{mVal Zn} = \frac{\text{mg Ag}}{\text{Atomgew. Ag}} : 2$

V. Darstellung von Cadmiumboranat durch doppelte Umsetzung

1. Reaktionen von Cadmiumchlorid mit Alkaliboranaten

a) Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat

Versuch 24: Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat in Äther. Molverhältnis 1 : 2.

Versuchsanordnung: 100ml-Kölbchen, Rückflusskühler, $CaCl_2$-Rohr und Magnetrührer.

Durchführung: Wasserfreies Cadmiumchlorid und eine ätherische Lithiumboranatlösung wurden im Molverhältnis 1 : 2 in verschiedenen Ansätzen unter gleichen Bedingungen umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug 5 Stunden. Die Suspension wurde dabei bei 0°C gerührt. Nach dem Abzentrifugieren vom Unlöslichen wurden die klaren Lösungen jeweils untersucht. Es wurden die unterschiedlichsten Analysenwerte gefunden. Bei allen Ansätzen war aber die Lösung nie halogenidfrei. Die Cadmium- und Halogenwerte waren je nach Ansatz sehr verschieden. Zwei Analysen von Versuchen, die unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, sollen dies veranschaulichen:

Analyse:

1. Ansatz	2. Ansatz
Cd: 3.85 ml 0.1m ÄDTE	Cd: 7.25 ml 0.1m ÄDTE
Cl: 13.05 ml 0.1n $AgNO_3$	Cl: 2.20 ml 0.1n $AgNO_3$
B: 43.4 ml 0.1n NaOH	B: 42.5 ml 0.1n NaOH
OH: 42.2 ml 0.1n HCl	OH: 41.0 ml 0.1n HCl

Ergebnis: Die Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 2 führt in Gegenwart von Äther nicht zu Cadmiumboranat, sondern immer zu halohenhaltigen Komplexen oder Komplexgemischen.

Versuch 25: Darstellung von Lithium-boranato-cadmiat durch Reaktion von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat in Äther. Molverhältnis 1 : 4.

Entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$CdCl_2 + 4\ LiBH_4 \longrightarrow Li_2[Cd(BH_4)_4] + 2\ LiCl \qquad (89)$$

sollte ein Lithium-boranato-cadmiat dargestellt werden.

Durchführung: 2.10 g wasserfreies Cadmiumchlorid (11.5 mMol) werden unter Eiskühlung mit 50 ml einer 0.98m ätherischen Lithiumboranat-Lösung (49.0 mMol) versetzt. Man rührte das Gemisch 24 Stunden und liess dabei auf Raumtemperatur auftauen. Es trat eine teilweise Zersetzung ein, wobei metallisches Cadmium ausgeschieden wurde. Die nun graustichige Suspension wurde zentrifugiert und die klare Lösung untersucht. Sie war völlig chloridfrei. Die Ausbeute betrug 5.2 %, bezogen auf eingesetztes Cadmiumchlorid.

Analyse:

5 ml der Lösung verbrauchten:
Cd: 0.6 ml 0.1m ÄDTE
B: 2.4 ml 0.1n NaOH
OH: 2.4 ml 0.1n HCl

Das ergibt folgendes Molverhältnis:

$$Cd : B : OH^- = 1.0 : 4.0 : 4.0$$

Die Analyse gelang am besten, als 5 ml der abpipetierten ätherischen Lösung zuerst mit Aceton oder Methanol zersetzt und dann erst mit Wasser versetzt wurden.

Die Zugabe von Petroläther zur ätherischen Lösung des Komplexes ergab ein farbloses Öl, das bei der Einwirkung von Licht sehr bald schwarz (Metallabscheidung!) wurde.

Ergebnis: Die Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1 : 4 führt in Gegenwart von Äther zu Di-lithium-tetraboranatocadmiat.

b) Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Natriumboranat

Versuch 26: Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Natriumboranat im Molverhältnis 1 : 4 in Tetrahydrofuran

Reaktionsgleichung:

$$3\ NaBH_4 + CdCl_2 \longrightarrow Na[Cd(BH_4)_3] + 2\ NaCl \qquad (90)$$

Durchführung: Man suspendierte 1.46 g (8.0 mMol) wasserfreies Cadmiumchlorid und 1.20 g (32.0 mMol) Natriumboranat in 100 ml absolutiertem Tetrahydrofuran. Diese Suspension wurde 24 Stunden gerührt; dabei schied sich unter teilweiser Zersetzung etwas metallisches Cadmium ab. Nach dem Abzentrifugieren

vom Unlöslichen wurde die klare Lösung analysiert. Die Lösung erwies sich als halogenidfrei und war stark hydridaktiv.

Analyse:

Je 5 ml der Lösung verbrauchten:

Cd: 3.1 ml 0.1m ÄDTE
B: 9.7 ml 0.1n NaOH
OH: 9.3 ml 0.1n HCl

Das ergibt folgendes Molverhältnis:

$$Cd : B : OH = 1.0 : 3.1 : 3.0.$$

Ausbeute: 76.3%, bezogen auf eingesetztes $CdCl_2$.

Die Lösung war 0.062molar. Sie wurde in Versuch 44 zur Bestimmung der Wanderungsrichtung von Cadmium in einem Überführungsapparat verwendet.

Ergebnis: Die Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Natriumboranat im Molverhältnis 1 : 4 führt in Gegenwart von Tetrahydrofuran zu einem Natrium-triboranatocadmiat.

Versuch 27: Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Natriumboranat im Molverhältnis 1 : 3 in Tetrahydrofuran.

Reaktionsgleichung: siehe Versuch 26.

Durchführung: 2.71 g wasserfreies Cadmiumchlorid (14 mMol) und 1.685 g Natriumboranat (44.6 mMol) wurden in 150 ml absol. Tetrahydrofuran suspendiert. Es wurde 24 Stunden lang gerührt; dabei trat eine teilweise Zersetzung unter Abscheidung von etwas metallischem Cadmium ein. Vom Unlöslichen wurde abzentrifugiert und die klare Lösung untersucht. Sie erwies sich als halogenidfrei und hydridaktiv.

Analyse:

Je 5 ml der Lösung verbrauchten:

Cd: 3.24 ml 0.1m ÄDTE
B: 9.8 ml 0.1n NaOH
OH: 9.8 ml 0.1n HCl

Das ergibt folgendes Molverhältnis:

$$Cd : B : OH = 1.0 : 3.1 : 3.1.$$

Ausbeute: 69.4%, bezogen auf eingesetztes $CdCl_2$.

Durch Petrolätherfällung konnte ein farbloses, stark lichtbrechendes Ätheratöl isoliert werden, das sich aber nach kurzer Zeit (wahrscheinlich ist es sehr lichtempfindlich !) zersetzte.

Ergebnis: Die Umsetzung von Cadmiumchlorid mit Natriumboranat im Molverhältnis 1 : 3 führt in Gegenwart von Tetrahydrofuran zu Natrium-triboranatocadmiat.

2. Umsetzung von Cadmiumjodid mit Lithiumboranat

Versuch 28: Konduktometrische Titration von Cadmiumjodid mit Lithiumboranat in Tetrahydrofuran.

Durchführung: 10 ml einer 0.17m Cadmiumjodidlösung in Tetrahydrofuran (1.7 mMol) wurden in die Messzelle vorgelegt und dann mit einer 0.12m Lithiumboranatlösung in absol. Tetrahydrofuran konduktometrisch titriert.

ml $LiBH_4$	κ [Ω^{-1} cm^{-1}]	$LiBH_4/CdJ_2$
1.0	$2.29 \cdot 10^{-4}$	0.071
2.0	3.25 "	0.141
3.0	4.48 "	0.209
4.0	5.10 "	0.282
5.0	5.52 "	0.353
6.0	6.60 "	0.423
7.0	7.53 "	0.494
8.0	7.85 "	0.565
9.0	8.60 "	0.635
10.0	9.65 "	0.706
11.0	$1.40 \cdot 10^{-3}$	0.776
12.0	1.80 "	0.847
13.0	2.85 "	0.917
14.0	3.40 "	0.988
15.0	2.90 "	1.06
18.0	2.18 "	1.26
21.0	$9.62 \cdot 10^{-4}$	1.48
24.0	7.90 "	1.70
27.0	6.82 "	1.90
30.0	6.61 "	2.12
33.0	6.40 "	2.33
36.0	6.20 "	2.50

Ergebnis: Trägt man die Werte für das Molverhältnis $LiBH_4/CdJ_2$ auf der Abszisse und die Messwerte für die spezifische Leitfähigkeit κ auf der Ordinate eines Koordinatensystems auf, so erkennt man (vgl. Abb. 5, Seite 48) deutlich zwei Knickpunkte.

Der erste beim Molverhältnis 1 : 1 deutet auf eine Verbindung $Li[CdJ_2(BH_4)]$ hin, der zweite auf eine Verbindung $Li_2[CdJ_2(BH_4)_2]$.

Je nach Konzentration dürfte dieser Komplex entsprechend einer Gleichgewichtsreaktion zerfallen:

$$Li_2[CdJ_2(BH_4)_2] \rightleftharpoons Li[Cd(BH_4)_2J] + LiJ \qquad (93)$$

oder

$$Li_2[CdJ_2(BH_4)_2] \rightleftharpoons Cd(BH_4)_2 + 2\,LiJ \qquad (94)$$

VI. Reaktion von Cadmiumalkyl und von Cadmium-methoxid mit Diboran

1. Di-methyl-cadmium und Diboran

Versuch 29: Darstellung von Di-methyl-cadmium [70].

Reaktionsgleichungen:

$$2\,MeBr + 2\,Mg \longrightarrow 2\,MeMgBr \qquad (148)$$

$$2\,MeMgBr + CdBr_2 \longrightarrow CdMe_2 + 2\,MgBr_2 \qquad (149)$$

Durchführung: In einen 1-Liter-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflusskühler einem Gaseinleitungsrohr versehen war, gab man 29 g Magnesiumspäne (1.2 Mol) und 350 ml absol. Äther. Unter kräftigem Rühren leitete man 114 g Methylbromid (1.2 Mol) ein, bis alles Magnesium in Lösung gegangen war. Zu dieser Grignard-Lösung wurden 163 g fein verriebenes, wasserfreies Cadmiumbromid +) (0.6 Mol) in kleinen Anteilen durch einen senkrecht aufgesetzten Liebigkühler eingetragen. Unter lebhaftem Aufsieden des Äthers erfolgte rasche Reaktion. Das Reaktionsgemisch brauchte dabei nicht gekühlt zu werden. Nach beendetem Eintragen, wurde der grösste Teil des Äthers durch Abdestillieren im trockenen Stickstoffstrom unter Verwendung eines kleinen Fraktionieraufsatzes entfernt. Die Temperatur des Ölbades soll dabei 80°C nicht übersteigen. Der Rückstand wurde unter Stickstoff im Wasserstrahlpumpenvakuum der Destillation unterworfen. Um ein Schäumen der Flüssigkeit zu vermeiden, liess man das Reaktionsgemisch erst auf Raumtemperatur abkühlen und steigerte dann erst die Temperatur langsam im Verlaufe einer Stunde auf 120°C. Es destillierte ein Gemisch von Di-methyl-cadmium und Äther über, das in einer mit CO_2 /Tri gekühlten

+) Das verwendete Cadmiumbromid wurde erst im Wasserstrahlpumpenvakuum, dann im Ölpumpenvakuum bei 200°C getrocknet.

Falle aufgefangen wurde. Die Hauptmenge Di-methyl-cadmium destillierte scharf bei 24°C / 12 Torr als leichtbewegliche, stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit. Di-methyl-cadmium ist sehr flüchtig und riecht widerlich dumpf. Es ist zwar hydrolyseempfindlich, im Gegensatz zu Di-äthyl-zink aber nicht selbstentzündlich. Der fest eingebackene Rückstand des Reaktionskolbens darf keinesfalls mit einem Spatel oder Löffel in trockenem Zustand aus dem Kolben entfernt werden (Explosionsgefahr!), vielmehr empfiehlt sich eine Zersetzung mit Methanol und Wasser. An der Luft wird Di-methyl-cadmium rasch oxydiert. Nach 2facher Destillation wurde von der Verbindung ein IR-Spektrum angefertigt. Bei 522 cm^{-1}, also im Cäsiumbromid-Bereich, wurde von Dr. H.P.FRITZ die Cd-C-Schwingung erstmals vermessen. Das abdestillierte Di-methyl-cadmium wurde in Äther gelöst. Es wurden 350 ml einer 1.15 mol $Cd(CH_3)_2$-Lösung in Äther gewonnen, entsprechend einer 67proz. Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Magnesium.

Ergebnis: Di-methyl-cadmium lässt sich in befriedigender Ausbeute durch Umgrignardierung von Methylmagnesiumbromid mit Cadmiumbromid darstellen.

Versuch 30: Darstellung von Cadmiumboranat durch Reaktion von Di-methyl-cadmium mit Diboran in Äther.

Reaktionsgleichung:

$$2\ CdMe_2 + 3\ B_2H_6 \longrightarrow 2\ Cd(BH_4)_2 + B_2H_2Me_3 \qquad (95)$$

Durchführung: In einem 100ml-Zweihalskölbchen wurden 20 ml einer 1.15m ätherischen Di-methyl-cadmium-Lösung (23 mMol) vorgelegt. Das Kölbchen war mit einem Gaseinleitungsrohr für Diboran versehen, welches in die Flüssigkeit eintauchte. Ausserdem war es über einen Rückflusskühler mit zwei Fallen verbunden, von denen die erste leer blieb und als Sicherheitsfalle diente, während die zweite zur Vernichtung überschüssigen Diborans und entstehender methylierter Borane mit Aceton beschickt wurde.

Unter Eiskühlung leitete man nun etwas mehr als die berechnete Menge Diboran (25 mMol) ein. Nach kurzer Zeit trat eine geringe Abscheidung von metallischem Cadmium ein. Nach beendetem Einleiten wurde überschüssiges Diboran, methylierte Borane und ein Teil des Äthers im Wasserstrahlpumpenvakuum abgesaugt. Die Falle, in der sich zuvor Aceton befand, wurde dazu mit Phenylhydrazin beschickt. Das Vakuum wurde dann im Stickstoffstrom aufgehoben. Die Reaktionsmischung wurde zentrifugiert, um das ausgefallene Cadmiummetall abzutrennen.

Die Analyse der klaren Lösung ergab je 5 ml:

Cd: 2.1 ml 0.1m ÄDTE
B: 3.0 ml 0.1n NaOH
OH: 4.15 ml 0.1n HCl

Daraus errechnet sich folgendes Molverhältnis:

$$Cd : B : OH = 1.0 : 1.43 : 1.98.$$

Ergebnis: Die Darstellung von Cadmiumboranat durch Reaktion von Di-methyl-cadmium und Diboran in Äther gelingt nicht quantitativ.

2. Cadmium-methoxid und Diboran

Versuch 31: Darstellung von Cadmium-methoxid

Reaktionsgleichung:

$$CdMe_2 + 2\ MeOH \longrightarrow Cd(OMe)_2 + 2\ MeH \qquad (103)$$

Durchführung: In einen 250ml-Kolben mit Anschützaufsatz, Tropftrichter und Rückflusskühler mit aufgesetztem Calciumchlorid-Rohr, wurden 40 ml einer 1.15m ätherischen Di-methyl-cadmium Lösung (46.0 mMol) vorgelegt. Man kühlte mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf -10°C und versetzte dann langsam mit 150 ml absol. Methanol. Es bildete sich allmählich ein farbloser Niederschlag. War alles Methanol zugegeben, so wurde das Kühlbad entfernt. Die Gasentwicklung wurde dabei stärker. Man liess eine Stunde bei Raumtemperatur stehen und erhitzte dann noch eine Stunde am Rückfluss (siedendes Wasserbad), um einen quantitativen Umsatz zu erreichen. Anschliessend wurde das überschüssige Methanol in einem guten Ölpumpenvakuum in zwei Fallen (Tri/CO_2) abgezogen, bis das Cadmium-methoxid völlig trocken war. Zum Unterschied von Zink-methoxid ist Cadmium-methoxid weit unbeständiger, so dass es nicht ratsam ist, Cadmium-methoxid längere Zeit aufzubewahren. Auch ist die Reaktionswärme bei der Umsetzung von Methanol mit Di-methyl-cadmium wesentlich geringer als bei der analogen Umsetzung von Methanol und Di-äthyl-Zink (vergleiche Diplomarbeit L.P.WINTER, Versuch 8).
Analysen und Ausbeuten an Cadmium-methoxid wurden nicht bestimmt, weil das Produkt sofort zu Cadmiumboranat (vgl. Versuch 32) weiterverarbeitet wurde.

Ergebnis: Di-methyl-cadmium und Methanol reagieren in Äther zu Cadmium-methoxid.

Versuch 32: Darstellung von Cadmiumboranat

Reaktionsgleichung:

$$3\ Cd(OMe)_2 + 4\ B_2H_6 \longrightarrow 3\ Cd(BH_4)_2 + 2\ B(OMe)_3 \qquad (98)$$

Versuchsanordnung: vgl. Abb. 11, Seite

Durchführung: Das getrocknete Cadmium-methoxid (46.0 mMol bei quantitativem Umsatz nach Versuch 31) befand sich unter Stickstoff im Kolben B. Man destillierte nun etwa 250 ml absol. Tetrahydrofuran in den Kolben B und schloss ihn an die in Abbildung 11 gezeigte Apparatur an. Der Diboran-Entwickler A war ein Dreihalskolben passender Grösse, der mit einer Lithiumhydrid-Suspension in Äther beschickt wurde. Unter Rühren wurde zum Lithiumhydrid Borfluoridätherat langsam zugetropft und die Entwicklung von Diboran durch Zugabe von 20 ml einer gesättigten $LiBH_4$-Lösung in Äther katalysiert. Das sich entwickelnde Diboran wurde in den Kolben unter kräftigem Rühren eingeleitet. Der Kolben B wurde mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch auf -18°C gehalten. Die Reaktion ist beendet, wenn sich die Cadmium-methoxid-Suspension in eine klare Lösung verwandelt hat. Dies nimmt oft mehrere Stunden in Anspruch, je nachdem, wieviel Cadmium-methoxid eingesetzt wurde und wie stark der Diboranstrom war. Hat man ein komplexfreies Cadmium-methoxid nach Versuch 31 eingesetzt und den Kolben B in der angegebenen Weise gut gekühlt, so zeigt sich während des Versuchs keine Metallausscheidung, auch wenn die Reaktion am Licht durchgeführt wird. Die Reaktion verläuft schwach exotherm.

Zur weiteren Aufarbeitung wird der Reaktionskolben B wieder von der Apparatur abgenommen und das gesamte Tetrahydrofuran, das überschüssige Diboran und der gebildete Borsäure-trimethylester ($Kp._{760}$ = 65°C) abgezogen. Es bleiben farblose, meist nadelförmige Kristalle zurück.

Die Kristalle reagieren mit Wasser heftig unter Wasserstoffentwicklung und Metallabscheidung. Hierbei tritt meistens Selbstentzündung ein. Die Kristalle verbrennen stürmisch mit grüner Flamme. Bei Feuchtigkeitsausschluss sind sie bei Raumtemperatur stabil. Das Cadmiumboranat darf zur Analyse weder in Lösung, noch als Feststoff mit Wasser direkt zersetzt werden, da sich dabei sofort metall.Cadmium abscheidet. Eine acidimetrische Analyse ist dann nicht mehr möglich, weil das Metall selbst beim Kochen in saurer Lösung nur äusserst langsam aufgelöst wird. Zweckmässig behandelt man deshalb die Substanz zuerst mit Aceton oder Methanol, bis keine Gasentwicklung mehr auftritt, und gibt erst dann destilliertes Wasser zu.

Die Analyse dieser Kristalle wird in Versuch 34 besprochen.

Der Kolbeninhalt wurde mit 100 ml absol. Tetrahydrofuran versetzt und die klare Lösung untersucht.

Analyse:

Je 1 ml Lösung ergab folgende Titrationswerte:

Cd: 4.5 ml 0.1m ÄDTE
B: 9.0 ml 0.1n NaOH
OH: 9.0 ml 0.1n HCl

Ausbeute: 98 %, bezogen auf eingesetztes Di-methyl-cadmium.

Ergebnis: Cadmiummethoxid und Diboran setzen sich in Gegenwart von Tetrahydrofuran zu Cadmiumboranat um.

Versuch 33: Wiederholung des Versuches 32 unter veränderten Versuchsbedingungen.

Durchführung: 1.1248 g Cadmiummethoxid (64.5 mMol) wurden mit 200 ml absol. Äther suspendiert und bei Raumtemperatur Diboran eingeleitet. Es bildete sich nach kurzer Zeit metallisches Cadmium. Das Metall ist schwammig und duktil. Auswaage: 0.7317 g (65 mMol).

Ergebnis: Cadmiummethoxid und Diboran reagieren bei Raumtemperatur quantitativ zu metallischem Cadmium.

VII. Reaktionen von Cadmiumboranat

1. Tetrahydrofuranate von Cadmiumboranat

Versuch 34: Darstellung von Cadmiumboranat-mono-tetrahydrofuranat.

Kühlt man eine konzentrierte Cadmiumboranat-Lösung (nach Versuch 32) in Tetrahydrofuran einige Tage im Kühlschrank auf -10^0C, so scheiden sich aus der Lösung schöne, optisch klare, farblose, würfelförmige Kristalle ab. Es gelang jedoch nicht, diese Kristalle zu analysieren, da sie sich nach Entfernung der Mutterlauge sofort trübten und Tetrahydrofuran abgaben. Vielleicht handelt es sich um ein $Cd(BH_4)_2 \cdot 4\,THF$ oder ein höheres Solvat.

Aus einer Lösung von Cadmiumboranat in Tetrahydrofuran wurden 20 ml in ein Kölbchen gebracht und die Lösung am Wasserstrahlpumpenvakuum eingeengt

(vgl. Versuch 32). Der Tetrahydrofurangehalt lag zwischen 3 und 4 Molekülen THF je Molekül $Cd(BH_4)_2$.

Analyse:

Einwaage: 243.9 mg
Cd: 6.08 ml 0.1m ÄDTE
gefunden 29.2 % Cd

Einwaage: 141.5 mg
Bor: 7.40 ml 0.1n NaOH
gefunden 5.66 % Bor

Die theoretischen Werte betragen:

für $Cd(BH_4)_2 \cdot 3\,THF$ 31.1 % Cd und 6.05 % Bor,

für $Cd(BH_4)_2 \cdot 4\,THF$ 26.1 % Cd und 5.03 % Bor.

Der Gehalt an Tetrahydrofuran liegt demnach bei 3.56 Mol.

Um zu einem Cadmiumboranat mit definiertem THF-Gehalt zu gelangen, wurden die erhaltenen Kristalle noch 2 Stunden im Hochvakuum bei Raumtemperatur desolvatisiert. Die Kristalle schmolzen bei 66°C und zersetzten sich unter Metallabscheidung bei 73-74°C.

Analyse:
$Cd(BH_4)_2 \cdot THF$ Mol.Gew.: 214.21

	Einwaage mg	ml verbr. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Molverh.	% gef.	% ber.	Rel.%
Cd	183.9	8.6 ÄDTE	0.468	1.00	52.6	52.4	100.4
B	291.4	28.4 OH^-	0.975	2.083	10.55	10.1	104.4
H^-	82.7	--	3.57	7.63	3.6	3.7	97.26

Zur Bestimmung des Hydridwasserstoffs wurden 82.7 mg der Verbindung in einer BUNTE-Bürette zuerst mit 5 ml Methanol und dann mit 5 ml halbkonzentrierter Salzsäure zersetzt. Abgelesen wurden 85.5 ml Wasserstoffgas. Nach Abzug des Volumens der zugegebenen Flüssigkeiten (10 ml), erhält man 75.5 ml Wasserstoffgas. Temperatur: 288.8°K; Druck: 715 Torr. Umgerechnet auf Normalbedingungen errechnen sich:

$$V_o = \frac{75.5 \cdot 715 \cdot 273.1}{760 \cdot 288.8} = 67.1 \text{ ml Wasserstoff.}$$

67.1 ml H_2 = 2.99 mMol H_2 = 3.6% Wasserstoff, bezogen auf die Einwaage von 82.7 mg.

Ergebnis: Beim Einengen einer Cadmiumboranatlösung in Tetrahydrofuran an der Wasserstrahlpumpe erhält man Kristalle der ungefähren Zusammensetzung $Cd(BH_4)_2$ 3.56 THF, das im Hochvakuum bei Raumtemperatur zu einem $Cd(BH_4)_2 \cdot$ THF abgebaut werden kann.

2. Aminate von Cadmiumboranat

Versuch 35

Darstellung von Cadmiumboranat-tri-pyridinat

Durchführung: 10 ml einer 0.12m Cadmiumboranat-Lösung in THF versetzte man tropfenweise bei 0°C mit einer Lösung von 0.6 ml wasserfreiem Pyridin in 10 ml THF (1.2 mMol $Cd(BH_4)_2$: 7.2 mMol C_5H_5N = 1 : 6). Alle verwendeten Substanzen müssen absolut wasserfrei sein, da sonst sofort Zersetzung unter Metallausscheidung eintritt. Die Reaktionsmischung liess man über Nacht bei 0°C stehen. Dann gab man langsam absol. trockenen Petroläther zu (Kp. 50-60°C), wobei ein farbloser Niederschlag gebildet wurde. Um eine quantitative Fällung zu erreichen, kühlte man auf -80°C ab. Man zentrifugierte den Niederschlag und dekantierte die klare Lösung. Nach dem Waschen mit absol. Petroläther, erneutem Zentrifugieren und Dekantieren wurde der feste, feinkristalline Niederschlag an der Ölpumpe getrocknet.

Analyse:

$Cd(BH_4)_2 \cdot 3$ Py, Mol.-Gew. 379.41, Fp. 75°-76°C.

	Einwaage mg	ml verbr. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Molverh.	% gef.	% ber.	Rel. %
Cd	147.2	3.80 ÄDTE	0.258	1.00	29.0	29.64	98.0
B	138.3	7.16 OH^-	0.518	2.006	5.6	5.70	98.2
N	126.5	9.93 H^+	0.785	3.04	11.0	11.07	99.5
H^-	73.5		2.083	8.08	2.10	2.13	99.7

Ergebnis: Die Umsetzung von Cadmiumboranat mit Pyridin führt zu Cadmiumboranat-tri-pyridinat.

Versuch 36

Darstellung von Cadmiumboranat-hexa-ammoniakat

Durchführung: In eine Cadmiumboranat-Lösung in THF leitete man trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung ein. Es schied sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag ab. Trat er nicht sofort auf, so wurde die Abscheidung des Produkts durch Zugabe von Petroläther, durch Kühlen oder Reiben mit dem Glasstab an der Kolbenwand gefördert. Das Lösungsmittel und das überschüssige Ammoniak wurde sodann an der Wasserstrahlpumpe abgezogen, bis das Produkt völlig trocken war.

Bei der schwach exotherm verlaufenden Reaktion wurde keine Gasentwicklung beobachtet.

Analyse:

$Cd(BH_4)_2 \cdot 6NH_3$, Mol.Gew. 244.3.

	Einwaage mg	ml verbr. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Molverh.	% gef.	% ber.
Cd	99.6	4.05 ÄDTE	0.407	1.00	45.8	46.01
B	106.2	8.30 OH^-	0.781	1.92	8.75	8.86
N	122.5	30.1 H^+	2.454	6.02	34.38	34.41
H^-	83.5	--	3.244	8.04	3.3	3.30

Ergebnis: Ammoniak und eine Cadmiumboranatlösung in Tetrahydrofuran bilden ein Cadmiumboranat-hexa-ammoniakat.

VIII. Verhalten verschiedener Amine und Äther gegenüber Cadmiumjodid

1. Tetrahydrofuranate von Cadmiumjodid

Versuch 37: Darstellung von Cadmiumjodid-tri-tetrahydrofuranat.

Durchführung: Eine gesättigte Cadmiumjodidlösung in Tetrahydrofuran erwärmte man auf etwa 50°C. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur fielen schöne farblose Kristalle aus. Die klaren Kristalle wurden zwischen Filterpapier getrocknet und sofort analysiert. Das Trocknen hat ziemlich rasch zu geschehen, da die Kristalle an der Luft sehr schnell verwittern. Die Verbindung ist sehr unbeständig. Beim

Stehen an der Luft verliert sie sehr schnell Tetrahydrofuran und geht dabei wahrscheinlich in das Mono-tetrahydrofuranat über.

Analyse:

$CdJ_2 \cdot 3$ THF, Mol.Gew.: 582.55.

	Einwaage mg	ml verbr. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Molverh.	% gef.	% ber.	Rel. %
Cd	404.6	6.85 ÄDTE	0.327	1.00	19.05	19.35	98.5
J	433.2	14.75 Ag^+	0.745	2.27	43.2	43.6	98.5

Ergebnis: Aus einer Cadmiumjodidlösung in Tetrahydrofuran kristallisiert ein Cadmiumjodid-tri-tetrahydrofuranat aus.

Versuch 38: Darstellung von Cadmiumjodid-mono-tetrahydrofuranat

Durchführung: Eine frisch angesetzte Cadmiumjodid-Lösung in Tetrahydrofuran wurde mit absol. Petroläther (Sdp. 40^0-60^0C) versetzt. Es schieden sich sofort schöne farblose Blättchen ab. Der Niederschlag sedimentierte sehr rasch, so dass man die klare Lösung leicht dekantieren konnte. Das Produkt wurde mit Filterpapier getrocknet und sogleich analysiert.

Analyse:

$CdJ_2 \cdot$ THF, Mol.Gew.: 438.33.

	Einwaage mg	ml verbr. 0.1n Lsg.	mMol / 100 mg	Molverh.	% gef.	% ber.	Rel. %
Cd	50.0	1.15 ÄDTE	0.2299	1.00	25.85	25.65	100.1
J	82.6	3.76 Ag^+	0.4561	1.983	57.88	57.91	100.1

Ergebnis: Die Darstellung eines Mono-tetrahydrofuranats des Cadmiumjodids gelingt in einfacher Weise durch Petrolätherfällung der Tetrahydrofuran-Lösung.

2. Aminate von Cadmiumjodid

Versuch 39

Umsetzung von Cadmiumjodid mit Pyridin in Tetrahydrofuran

Durchführung: Eine gesättigte CdJ_2-Lösung in Tetrahydrofuran versetzte man tropfenweise mit wasserfreiem Pyridin. Es fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus. Man zentrifugierte, dekantierte die Lösung ab und wusch den Niederschlag dreimal mit abs. Äther, um überschüssiges Pyridin zu entfernen.

Analyse:

1.Einwaage: 399.8 mg Substanz
titriert wurden 6.15 ml 0.1m ÄDTE
Dies entspricht 17.3% Cd

2.Einwaage: 233.2 mg Substanz
titriert wurden 3.55 ml 0.1m ÄDTE
Dies entspricht 17.15% Cd

3.Einwaage: 115.0 mg Substanz
titriert wurden 3.60 ml 0.1n $AgNO_3$
Dies entspricht 39.7% J

Der theoretische Wert für $CdJ_2 \cdot 3$ Py beträgt:

18.65 % Cd
42.1 % J

Der theoretische Wert für $CdJ_2 \cdot 4$ Py beträgt:

16.45 % Cd
37.2 % J

Ergebnis: Cadmiumjodid bildet mit Pyridin ein Addukt. Eine Entscheidung darüber, ob sich 3 oder 4 Mol Pyridin angelagert haben, ist auf Grund der Analysen nicht möglich.

Versuch 40

Darstellung von Cadmiumjodid-hexa-ammoniakat bzw. -tetra-ammoniakat

Durchführung: In eine Cadmiumjodid-Lösung in THF wurde trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Es bildeten sich sofort farblose, unlösliche Kristalle. Das Produkt wurde an der Wasserstrahlpumpe bei Raumtemperatur kurze Zeit getrocknet.

Analyse:

$CdJ_2 \cdot 6\,NH_3$, Mol.-Gew. 468.42.

Cd

182.1 mg; 3.8 ml 0.1m ÄDTE 23.46 % Cd gef., 24.0 % Cd ber.

Ergebnis: Auf Grund der Analyse kann man annehmen, dass sich bei der Umsetzung von Cadmiumjodid mit Ammoniak in THF eine Hexammin-Verbindung gebildet hat.

Das Hexammin-cadmiumjodid ist sehr unbeständig. Es entweicht nach längerem Stehen deutlich Ammoniak. Es wurde deshalb eine zweite Probe eingewogen und analysiert.

Analyse:

$CdJ_2 \cdot 4\,NH_3$, Mol.-Gew. 434.36.

Cd

297.7 mg; 6.7 ml 0.1m ÄDTE 25.3 % Cd gef., 25.89 % Cd ber.

Ergebnis: Auf Grund der Analyse scheint es sich um ein Tetrammin-cadmiumjodid zu handeln, das durch Abgabe von 2 Mol Ammoniak aus dem Hexammincadmiumjodid entstanden ist.

IX. Elektrochemische Untersuchungen an Cadmiumboranat

1. Leitfähigkeitstitrationen

Versuch 41

Konduktometrische Titration von Cadmiumboranat mit Lithiumboranat in Äther

Nachweis der Komplexbildungsreaktion:

$$Cd(BH_4)_2 + LiBH_4 \longrightarrow Li[Cd(BH_4)_3] \qquad (113)$$

Durchführung: Cadmiumboranat-mono-tetrahydrofuranat wurde in absol. Äther gelöst. Die Lösung war 0.068m. 10 ml dieser Lösung wurden in der Leitfähigkeitszelle vorgelegt. Es wurde mit einer 0.068m Lithiumboranat-Lösung titriert und auf der Ordinate die spezifische Leitfähigkeit κ [$\Omega^{-1}\,cm^{-1}$] aufgetragen, auf der Abszisse der Molenbruch $x = {}^{n}Cd(BH_4)_2 / {}^{n}Cd(BH_4)_2 + {}^{n}LiBH_4$.

ml	κ [Ω^{-1} cm^{-1}]	x	ml	κ [Ω^{-1} cm^{-1}]	x
0	$2.39 \cdot 10^{-7}$	1.000	11	$1.23 \cdot 10^{-5}$	0.476
1	$3.10 \cdot 10^{-6}$	0.910	12	1.45 "	0.455
1.5	4.98 "	0.870	13	1.50 "	0.431
2	5.70 "	0.833	14	1.52 "	0.416
3	5.85 "	0.770	16	1.40 "	0.384
4	6.00 "	0.714	18	1.29 "	0.357
5	6.35 "	0.667	20	1.20 "	0.333
6	6.90 "	0.625	22	1.12 "	0.313
7	7.50 "	0.589	24	1.00 "	0.294
8	8.80 "	0.555	26	1.00 "	0.278
9	$1.00 \cdot 10^{-5}$	0.525	28	$9.5 \cdot 10^{-6}$	0.263
10	1.10 "	0.500	30	9.0 "	0.250

Ergebnis: Trägt man die spezifische Leitfähigkeit gegen den Molenbruch auf (vgl. Abb. 6, Seite 57), so zeigt sich bei x = 0.425, also ungefähr x = 0.5 ein Maximum, entsprechend einem Molverhältnis $Cd(BH_4)_2$: $LiBH_4$ = 1 : 1. Die elektrische Leitfähigkeit ist hier um fast 2 Zehnerpotenzen höher als die der einfachen Boranate, was für die Existenz von $Li[Cd(BH_4)_3]$ spricht.

Versuch 42

Konduktometrische Titration von Cadmiumboranat mit Lithiumboranat in Äther (Wiederholung des vorstehenden Versuches 41)

Durchführung: $Cd(BH_4)_2 \cdot THF$ wurde in absol. Äther gelöst. 7 ml einer 0.068m Cadmiumboranat-Lösung in Äther wurden vorgelegt. Es wurde mit einer 0.068m $LiBH_4$-Lösung in Äther titriert.

ml	κ [Ω^{-1} cm^{-1}]	x	ml	κ [Ω^{-1} cm^{-1}]	x
0			11	$1.26 \cdot 10^{-5}$	0.388
0.5	$3.7 \cdot 10^{-6}$	0.935	12	1.20 "	0.368
1.0	4.18 "	0.875	13	1.15 "	0.346
1.5	4.55 "	0.823	14	1.09 "	0.334
2.0	5.29 "	0.777	16	1.00 "	0.304
2.5	6.05 "	0.736	18	$9.36 \cdot 10^{-6}$	0.280
3.0	7.20 "	0.711	20	8.68 "	0.259
4.0	9.60 "	0.636	22	8.00 "	0.245
4.5	$1.10 \cdot 10^{-5}$	0.607	24	7.30 "	0.226
5.0	1.35 "	0.583	26	7.08 "	0.212
5.5	1.60 "	0.560	28	6.90 "	0.200
6.0	1.68 "	0.538	30	6.55 "	0.189
6.5	1.71 "	0.517	32	6.58 "	0.179
7.0	1.65 "	0.500	34	6.41 "	0.170
7.5	1.62 "	0.482	36	6.36 "	0.162
8.0	1.58 "	0.466	38	6.10 "	0.155
8.5	1.56 "	0.451	40	5.83 "	0.149
9.0	1.53 "	0.438	42	5.75 "	0.142
9.5	1.49 "	0.423	44	5.55 "	0.137
10.0	1.33 "	0.411	46	5.45 "	0.135

Ergebnis: Ein Leitfähigkeitsmaximum zeigt sich beim Molenbruch x = 0.517, d.h. beim Molverhältnis $Cd(BH_4)_2$: $LiBH_4$ = 1 : 1 hat sich die Verbindung $Li[Cd(BH_3)_3]$ gebildet. Ein Knickpunkt beim Molverhältnis 1 : 2 fehlt (vgl. Abb. 6).

Versuch 43

Konduktometrische Titration von Cadmiumboranat mit Natriumboranat in Diglykol-dimethyläther (Diglym)

Nachweis der Komplexbildungsreaktion:

$$Cd(BH_4)_2 + NaBH_4 \longrightarrow Na[Cd(BH_4)_3] \qquad (114)$$

Durchführung: Die Leitfähigkeitszelle wurde mit 1 ml einer 0.234m Cadmiumboranat-Lösung in Tetrahydrofuran beschickt und mit 10 ml absol. Diglym verdünnt. Zur Titration wurde eine 0.026m Natriumboranat-Lösung in Diglym verwendet.

ml	$\kappa [\Omega^{-1} cm^{-1}]$	x	ml	$\kappa [\Omega^{-1} cm^{-1}]$	x
0.0	$1.62 \cdot 10^{-5}$	1.000	11	$1.05 \cdot 10^{-4}$	0.446
0.5	8.80 "	0.947	11	1.04 "	0.435
1.0	$2.08 \cdot 10^{-5}$	0.897	12	1.00 "	0.424
1.5	3.09 "	0.856	13	$9.96 \cdot 10^{-5}$	0.406
2.0	3.97 "	0.815	14	9.79 "	0.388
2.5	5.20 "	0.780	15	9.40 "	0.371
3.0	6.10 "	0.784	16	9.01 "	0.356
3.5	6.85 "	0.716	17	8.73 "	0.343
4.0	7.70 "	0.690	18	8.50 "	0.330
4.5	8.35 "	0.663	19	8.21 "	0.318
5.5	9.50 "	0.617	20	7.91 "	0.307
6.0	9.90 "	0.596	21	7.48 "	0.297
6.5	$1.00 \cdot 10^{-4}$	0.576	22	7.32 "	0.287
7.0	1.02 "	0.559	23	7.08 "	0.278
7.5	1.03 "	0.542	24	6.91 "	0.270
8.0	1.08 "	0.525	25	6.75 "	0.262
8.5	1.10 "	0.510	26	6.53 "	0.254
9.0	1.12 "	0.496	27	6.33 "	0.248
9.5	1.11 "	0.482	28	6.24 "	0.240
10.0	1.10 "	0.469	29	6.10 "	0.234
10.5	1.08 "	0.457	30	5.99 "	0.228

Ergebnis: Die spezifische Leitfähigkeit zeigt beim Molenbruch x = 0.496 ein ausgeprägtes Maximum, das wieder um fast zwei Zehnerpotenzen über der spezifischen Leitfähigkeit einer reinen Cadmiumboranatlösung in Diglym-THF liegt, entsprechend der Bildung von $Na[Cd(BH_4)_3]$. Ein weiterer Komplex beim Molverhältnis $NaBH_4 : Cd(BH_4)_2 = 2 : 1$ konnte nicht nachgewiesen werden (vgl. Abb. 7, Seite 59).

2. Überführungsversuche an Boranato-cadmiaten

Versuch 44

Bestimmung der Wanderungsrichtung von Cadmium in einer $Na[Cd(BH_4)_3]$-Lösung (Vgl. Versuch 26)

Versuchsanordnung: Die Versuchsanordnung entspricht der des Versuchs 22.

Durchführung: Der Überführungsapparat wird mit einer 0.062m [$Cd(BH_4)_2 \cdot NaBH_4$]-Lösung in THF bis zur Eichmarke gefüllt und der Gleichstromelektrolyse unterworfen.

Klemmenspannung: 95 Volt

Stromdurchgang: 1.22 mA

Zeit: 150 min = 9000 sec.

Die Strommenge könnte aus dem Produkt I·t [Asec] errechnet werden. Den oben angeführten Zahlen nach wären dies etwa 11 Asec. Da sich aber die Stromstärke I während des Versuchs ändert, wurde die Coulombzahl in 2 Silbercoulombmetern gemessen.

Aus der Silberabscheidung in den beiden Coulombmetern:

11.2 mg Ag und 11.3 mg Ag

berechnet sich eine Strommenge von insgesamt 10.38 bzw. 10.48 Coulomb. Nach Beendigung der Elektrolyse wurden Kathoden- und Anodenraum vom Mittelraum getrennt und gesondert analysiert. Titration des Cadmiums:

Je 10 ml Lösung ergaben aus der Lösung des

Mittelraums: 6.3 ml 0.1m ÄDTE

Kathodenraums: 5.55 ml 0.1m ÄDTE

Anodenraums: 6.65 ml 0.1m ÄDTE

Insgesamt befanden sich etwa 30 ml Lösung im Überführungsapparat, das sind 1.86 mMol. Um den gesamten Elektrolyten abzuscheiden, wären demnach 179.49 Coulomb nötig gewesen.

Ergebnis: Bei der Elektrolyse einer $Na[Cd(BH_4)_3]$-Lösung nimmt die Cadmiumkonzentration im Anodenraum deutlich zu. Somit ist die komplexe Schreibweise $Na[Cd(BH_4)_3]$ für eine Natriumboranat und Cadmiumboranat enthaltende Lösung gerechtfertigt.

3. Verdünnungsfunktionen

Versuch 45

Verdünnungsfunktion von Cadmiumboranat in Tetrahydrofuran (vgl. Versuch 17, Seite 86).

Durchführung: In der Messzelle wurden 6 ml einer 0.18m Cadmiumboranat-Lösung in Tetrahydrofuran vorgelegt. Es befanden sich also 1.08 mMol Cadmiumboranat in der Messzelle. Die Konzentration c ist in Mol/l, die spezifische Leitfähigkeit κ in $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ und die Äquivalentleitfähigkeit Λ_c in $\Omega^{-1}\,cm^2$ angegeben. Verdünnt wurde mit absol. THF.

ml THF	c	log c	κ	Λ_c	log Λ_c
0	0.18	0.255-1	$2.4 \cdot 10^{-6}$	$1.332 \cdot 10^{-2}$	0.125-2
1	0.154	0.187-1	3.0 "	1.945 "	0.289-2
1.5	0.144	0.158-1	3.38 "	2.35 "	0.371-2
2.0	0.135	0.130-1	3.70 "	2.74 "	0.438-2
2.5	0.127	0.104-1	3.95 "	3.105 "	0.492-2
3.0	0.120	0.079-1	4.00 "	3.33 "	0.522-2
3.5	0.114	0.057-1	4.10 "	3.60 "	0.556-2
4.0	0.108	0.033-1	4.09 "	3.79 "	0.579-2
4.5	0.103	0.013-1	4.07 "	3.95 "	0.597-2
5.0	$0.982 \cdot 10^{-1}$	0.992-2	4.01 "	4.08 "	0.611-2
5.5	0.940 "	0.973-2	3.88 "	4.125 "	0.615-2
6.0	0.900 "	0.954-2	3.85 "	4.28 "	0.631-2
6.5	0.864 "	0.937-2	3.76 "	4.35 "	0.638-2
7.0	0.831 "	0.920-2	3.63 "	4.36 "	0.639-2
7.5	0.800 "	0.903-2	3.50 "	4.37 "	0.640-2
8.0	0.772 "	0.888-2	3.42 "	4.44 "	0.647-2
8.5	0.745 "	0.872-2	3.30 "	4.44 "	0.647-2
9.0	0.720 "	0.857-2	3.23 "	4.48 "	0.651-2
9.5	0.697 "	0.843-2	3.15 "	4.52 "	0.655-2
10.0	0.675 "	0.829-2	3.10 "	4.59 "	0.662-2
11	0.635 "	0.803-2	2.99 "	4.71 "	0.673-2
12	0.600 "	0.778-2	2.89 "	4.82 "	0.683-2
13	0.568 "	0.754-2	2.80 "	4.93 "	0.693-2
14	0.540 "	0.732-2	2.70 "	5.00 "	0.699-2
15	0.514 "	0.711-2	2.60 "	5.06 "	0.704-2
16	0.491 "	0.691-2	2.52 "	5.13 "	0.710-2
17	0.470 "	0.672-2	2.43 "	5.17 "	0.713-2
18	0.450 "	0.653-2	2.38 "	5.29 "	0.723-2
19	0.432 "	0.635-2	2.23 "	5.16 "	0.713-2
20	0.416 "	0.619-2	2.20 "	5.29 "	0.723-2
22	0.386 "	0.587-2	2.03 "	5.26 "	0.721-2
24	0.360 "	0.556-2	1.90 "	5.27 "	0.722-2
26	0.338 "	0.529-2	1.80 "	5.33 "	0.727-2
28	0.318 "	0.502-2	1.70 "	5.35 "	0.728-2
30	0.300 "	0.477-2	1.64 "	5.47 "	0.738-2

ml THF	c	log c	κ	Λ_c	log Λ_c
34	$0.270 \cdot 10^{-1}$	0.431-2	$1.50 \cdot 10^{-6}$	$5.56 \cdot 10^{-2}$	0.745-2
38	0.246 "	0.391-2	1.30 "	5.29 "	0.723-2
42	0.225 "	0.352-2	1.20 "	5.34 "	0.728-2
46	0.208 "	0.318-2	1.16 "	5.58 "	0.747-2
50	0.193 "	0.286-2	1.09 "	5.65 "	0.752-2
5	$0.166 \cdot 10^{-1}$	0.220-2	$1.00 \cdot 10^{-6}$	$6.03 \cdot 10^{-2}$	0.780-2
10	0.146 "	0.164-2	9.55 "	6.53 "	0.815-2
15	0.130 "	0.114-2	9.00 "	6.92 "	0.840-2
20	0.117 "	0.068-2	8.45 "	7.22 "	0.859-2
25	0.107 "	0.029-2	7.90 "	7.38 "	0.868-2
30	$0.981 \cdot 10^{-2}$	0.992-3	7.60 "	7.75 "	0.889-2
5	0.860 "	0.935-3	7.0 "	8.14 "	0.911-2
10	0.767 "	0.885-3	6.2 "	8.09 "	0.908-2
15	0.691 "	0.839-3	6.0 "	8.68 "	0.938-2
20	0.630 "	0.799-3	5.6 "	$1.125 \cdot 10^{-1}$	0.041-1
5	0.542 "	0.734-3	6.4 "	1.18 "	0.072-1
10	0.476 "	0.678-3	6.9 "	1.45 "	0.161-1
15	0.424 "	0.627-3	7.0 "	1.65 "	0.217-1
20	0.385 "	0.583-3	7.3 "	1.905 "	0.280-1
25	0.348 "	0.542-3	7.0 "	2.01 "	0.303-1
30	0.320 "	0.505-3	6.7 "	2.09 "	0.320-1
5	0.280 "	0.447-3	6.05 "	2.16 "	0.334-1
10	0.250 "	0.398-3	5.60 "	2.24 "	0.350-1
15	0.226 "	0.354-3	5.40 "	2.39 "	0.378-1
20	0.205 "	0.312-3	5.05 "	2.46 "	0.391-1

An den gestrichelt gekennzeichneten Stellen wurden jeweils 25 ml Lösung aus der Leitfähigkeitszelle abpipettiert und mit weiterem THF versetzt. Die graphische Darstellung der Funktion log Λ_c/log c wird auf Seite 60, Abb. 8 wiedergegeben.

Ergebnis: Die aus dieser Messreihe ermittelte Kurve (vgl. Abb. 8, Seite 60) zeigt im Konzentrationsbereich zwischen 0.1 und 0.01 Mol/l nur eine schwach negative Steigung $tg\alpha = 13^0 = -0.2309$. Die Äquivalentleitfähigkeit der untersuchten reinen Cadmiumboranatlösung ändert sich mit der Konzentration nur wenig. Das zeigt, dass bereits ein Teil der Cadmiumboranat-Moleküle dissoziiert ist, während ein anderer noch als Autokomplex vorliegt. Bei einer Konzentration von 0.01 Mol/l beträgt die Steigung $tg\alpha = 26^0 = -0.4877$, also etwa -0.5. Dies entspricht einem Zerfall von 1 Molekül $Cd(BH_4)_2$ in ein Ionenpaar gemäss:

$$Cd(BH_4)_2 \rightleftharpoons [Cd(BH_4)]^+ + BH_4^- \qquad (116)$$

Mit steigender Verdünnung gewinnt die Dissoziation immer mehr das Übergewicht, was sich durch die immer negativer werdende Steigung $tg\alpha = 47^0 = -1.072$ bemerkbar macht.

Der steile Abfall der Äquivalentleitfähigkeit bei höheren Konzentrationen > 0.1 Mol/l beruht wahrscheinlich auf einem prinzipiellen Fehler beim Beginn der Messung, da erst nach Zugabe von etwa 4 ml Tetrahydrofuran, die Elektroden vollständig benetzt waren.

Versuch 46

Verdünnungsfunktion von Cadmiumboranat in Tetrahydrofuran

Durchführung: Der vorstehende Versuch 45 wurde wiederholt. 6 ml einer 0.19m Cadmiumboranatlösung in Tetrahydrofuran wurden in der Messzelle vorgelegt. Es befanden sich also 1.14 mMol Cadmiumboranat in der Leitfähigkeitszelle.

ml THF	c	log c	κ	Λc	log Λc
0	0.19	0.279-1	$4.09 \cdot 10^{-8}$	$2.15 \cdot 10^{-2}$	0.332-2
0.5	0.176	0.244-1	4.69 "	2.68 "	0.427-2
1.0	0.163	0.213-1	5.25 "	3.22 "	0.508-2
1.5	0.153	0.185-1	5.28 "	3.455 "	0.538-2
2.0	0.143	0.154-1	5.39 "	3.78 "	0.578-2
2.5	0.134	0.127-1	5.38 "	4.02 "	0.604-2
3.0	0.127	0.110-1	5.21 "	4.125 "	0.615-2
3.5	0.120	0.079-1	5.00 "	4.17 "	0.620-2
4.0	0.114	0.055-1	4.96 "	4.35 "	0.639-2

ml THF	c	log c	κ	Λc	log Λc
4.5	0.109	0.036-1	$4.70 \cdot 10^{-6}$	$4.33 \cdot 10^{-2}$	0.637-2
5.0	0.104	0.015-1	4.69 "	4.53 "	0.656-2
5.5	$0.991 \cdot 10^{-1}$	0.996-2	4.40 "	4.44 "	0.647-2
6.0	0.950 "	0.978-2	4.29 "	4.52 "	0.655-2
6.5	0.912 "	0.960-2	4.10 "	4.45 "	0.652-2
7.0	0.877 "	0.943-2	4.03 "	4.65 "	0.668-2
7.5	0.845 "	0.927-2	3.90 "	4.62 "	0.665-2
8.0	0.815 "	0.911-2	3.88 "	4.76 "	0.678-2
8.5	0.786 "	0.896-2	3.67 "	4.67 "	0.679-2
9.0	0.760 "	0.881-2	3.62 "	4.76 "	0.678-2
9.5	0.735 "	0.866-2	3.55 "	4.83 "	0.684-2
10	0.713 "	0.853-2	3.46 "	4.84 "	0.685-2
11	0.670 "	0.826-2	3.30 "	4.92 "	0.692-2
12	0.634 "	0.802-2	3.20 "	5.05 "	0.703-2
13	0.600 "	0.778-2	3.03 "	5.05 "	0.703-2
14	0.570 "	0.756-2	2.98 "	5.22 "	0.718-2
15	0.543 "	0.735-2	2.83 "	5.21 "	0.717-2
16	0.518 "	0.714-2	2.69 "	5.19 "	0.715-2
17	0.496 "	0.696-2	2.62 "	5.26 "	0.721-2
18	0.475 "	0.677-2	2.51 "	5.28 "	0.723-2
19	0.456 "	0.660-2	2.45 "	5.36 "	0.730-2
20	0.439 "	0.643-2	2.36 "	5.37 "	0.730-2
22	0.407 "	0.610-2	2.22 "	5.45 "	0.736-2
24	0.380 "	0.580-2	2.10 "	5.52 "	0.742-2
26	0.356 "	0.552-2	2.00 "	5.61 "	0.749-2
28	0.336 "	0.526-2	1.90 "	5.65 "	0.752-2
30	0.317 "	0.501-2	1.80 "	5.68 "	0.754-2
32	0.300 "	0.477-2	1.71 "	5.70 "	0.756-2
34	0.285 "	0.455-2	1.66 "	5.82 "	0.765-2
36	0.272 "	0.435-2	1.59 "	5.84 "	0.768-2
38	0.259 "	0.413-2	1.53 "	5.91 "	0.772-2
40	0.248 "	0.395-2	1.45 "	5.84 "	0.766-2
42	0.237 "	0.375-2	1.38 "	5.82 "	0.765-2
44	0.228 "	0.358-2	1.31 "	5.75 "	0.760-2
46	0.219 "	0.340-2	1.30 "	5.94 "	0.776-2
48	0.211 "	0.324-2	1.29 "	6.11 "	0.786-2
50	0.203 "	0.308-2	1.23 "	6.06 "	0.783-2

ml THF	c	log c	κ	Λ_c	log Λc
2	$0.191 \cdot 10^{-1}$	0.281-2	$1.18 \cdot 10^{-2}$	$6.18 \cdot 10^{-2}$	0.791-2
4	0.179 "	0.254-2	1.12 "	6.24 "	0.795-2
6	0.170 "	0.230-2	1.11 "	6.53 "	0.815-2
8	0.161 "	0.207-2	1.10 "	6.84 "	0.835-2
10	0.153 "	0.185-2	1.09 "	7.13 "	0.853-2
15	0.136 "	0.135-2	1.00 "	7.32 "	0.864-2
20	0.123 "	0.090-2	$9.99 \cdot 10^{-7}$	8.12 "	0.909-2
25	0.112 "	0.049-2	9.94 "	8.40 "	0.924-2
5	0.096 "	0.984-3	8.42 "	8.74 "	0.941-2
10	$0.846 \cdot 10^{-2}$	0.928-3	7.70 "	9.10 "	0.959-2
15	0.754 "	0.877-3	7.12 "	9.45 "	0.975-2
20	0.679 "	0.832-3	6.62 "	9.75 "	0.989-2
26	0.608 "	0.784-3	6.30 "	10.35 "	0.015-1

An den gestrichelt gekennzeichneten Stellen wurden jeweils 25 ml abpipettiert.

Ergebnis: Die Ergebnisse dieses Versuches decken sich innerhalb der Versuchsfehler mit denen des Versuches 45.

X. Darstellung von Salzen höherer Borwasserstoffe

1. Versuche zur Darstellung von Natrium- bzw. Kalium-triboranat durch Reaktion von Alkalimetallen mit Diboran.

a) Natrium und Diboran

Versuch 47

Umsetzung von Natrium mit Diboran in Tetrahydrofuran

Durchführung: Krustenfreies, blankes Natrium (Fp. 97.7°C) wurde in absol. Toluol (Kp. 110.8°C) gebracht und das Toluol zum Sieden erhitzt. Die geschmolzenen Metallkugeln (insgesamt 0.253 g = 11.0 mMol) wurden mit einem Turrax-Rührer feinst verteilt und das Toluol dabei vorsichtig abgekühlt. Bei Raumtemperatur wurde das feinst verteilte Natrium vom Toluol abzentrifugiert und mehrmals durch Waschen mit absol. Tetrahydrofuran das Toluol entfernt. Jetzt wurde

das sehr aktive Natrium (grosse Oberfläche) in absol. Tetrahydrofuran suspendiert und ein Überschuss an Diboran (35 mMol) unter Rühren eingeleitet. Nach mehrstündigem Einleiten des Gases zeigte sich keine Reaktion zwischen Natrium und Diboran. Das Natrium hatte sich kaum verändert und die THF-Lösung enthielt kein Natrium, sondern nur so viel Bor und Hydridwasserstoff, als dem eingeleiteten Diboran entsprach.

Analyse:

Insgesamt waren etwa 100 ml Lösung vorhanden.
1 ml wurde abpipettiert und untersucht:
B: 3.46 ml 0.1n NaOH
das sind 0.346 mMol/ml. Für 100 ml berechnen sich also 34.6 mMol Diboran.

Ergebnis: Natriummetall setzt sich auch in feinster Verteilung in Tetrahydrofuran nicht mit Diboran um.

b) Kalium und Diboran

Versuch 48: Umsetzung von Kalium mit Diboran in Tetrahydrofuran.

Durchführung: Blankes Kaliummetall (Fp.: 63.5°C) wurde in absolutiertem, siedendem Tetrahydrofuran (Kp.: 68°C) mit einem Turrax-Rührer fein verteilt. Nach dem Abkühlen wurde Diboran bei Raumtemperatur unter Rühren eingeleitet. Die suspendierten Kaliumkügelchen reagierten mit Diboran vollständig durch. Das Festprodukt der Reaktion bestand aus Kaliumboranat, denn die Analyse der gereinigten Substanz ergab ein Molverhältnis Kalium : Bor = 1 : 1. Aus der abzentrifugierten, klaren Lösung erhielt man beim Einengen an der Wasserstrahlpumpe bei Raumtemperatur eine stark hygroskopische Substanz, für die das Verhältnis Kalium : Bor = 1 : 5 gefunden wurde. Die Substanz stellte ein schwach gelbliches Öl dar, das stark nach "höheren Borwasserstoffen" roch und nicht selbstentzündlich war.

Analyse:

Die klare tetrahydrofuranische Lösung reagierte mit Wasser heftig unter Gasentwicklung. Das Gas war nicht selbstentzündlich, roch aber stark nach "höheren Borwasserstoffen". Wie bei allen Salzen von höheren Borwasserstoffen reagierte die hydrolysierte Lösung erst beim Aufkochen alkalisch, weil die entstandene Borsäure stark puffert. Das Verhältnis Alkali : Bor wurde bestimmt [x].

[x] Es sei erwähnt, dass die Borbestimmung ohne vorherige oxydative Spaltung der B-B-Bindungen durchgeführt wurde (vgl. Seite 144).

K: 1.78 ml 0.1n HCl

B: 8.79 ml 0.1n NaOH (Mannit und Bromthymolblau grün)

B: 8.97 ml 0.1n NaOH (Mannit und Bromthymolblau blau)

Das ergibt folgendes Molverhältnis:

$$K : B = 1.00 : 4.93 \text{ bzw. } K : B = 1.00 : 5.04.$$

Der Wasserstoffwert schwankte ebenfalls stark. Er lag zwischen 6.8 und 7.35, bezogen auf obiges Molverhältnis.

Ergebnis: Die Reaktion zwischen Kalium und Diboran in THF führt zu einem Kaliumsalz eines höheren Borwasserstoffs noch unbekannter Zusammensetzung.

2. Darstellung von Natrium-triboranat-8 durch Reaktion von Natriumamalgam mit Diboran in Tetrahydrofuran

Versuch 49: Darstellung von Natrium-triboranat-8.

Reaktionsgleichung:

$$2\ Na_{(Hg)} + 2\ B_2H_6 \xrightarrow{THF} NaBH_4 + NaB_3H_8 \qquad (20)$$

Durchführung:

1) Darstellung von Natriumamalgam

Natriumamalgam wurde durch Eintragen von Natrium in reinstes Quecksilber dargestellt. Das Natrium wurde vorher unter Sinarol [+)] krustenfrei geschnitten. Die stark exotherme Reaktion wurde unter Sinarol durchgeführt, so dass das Amalgam gegen Oxydation und Hydrolyse geschützt war. Das Amalgam wurde, solange es noch heiss war, vorsichtig in kleine Stücke mit einem Spatel oder einem Messer zerstossen. Das Sinarol wurde nach dem Abkühlen abdekantiert und das Natriumamalgam dreimal mit absol. Äther gewaschen.

2) Gehaltsbestimmung von Natriumamalgam

3.0711 g Amalgam wurden in einen Titrierkolben gebracht und mit 60 ml 0.1n H_2SO_4 (f = 1.004) versetzt. Nach längerem Erwärmen wurde die überschüssige Säure mit 5.3 ml 0.1n NaOH (f = 1.003) zurücktitriert. Der Gesamtverbrauch an 0.1n H_2SO_4 betrug demnach 54.76 ml. Diesem Verbrauch entspricht ein Natriumgehalt von 4.1 Gewichtsprozent im Amalgam.

[+)] Sinarol ist ein hochsiedender Kohlenwasserstoff.

3) Umsetzung mit Diboran

Die Versuchsanordnung ist aus der Abbildung 11, Seite 84 zu entnehmen. In einen 1-Liter-Dreihalskolben B wurden 104.77 g Natriumamalgam (das sind 4.3 g Natrium) und 250 ml absol. Tetrahydrofuran gegeben. Dieser Kolben B war mit Rührer, Rückflusskühler und einem Gaseinleitrohr versehen. Ein 2-Liter-Dreihalskolben A diente zur Diboranentwicklung. Aus Borfluorid-ätherat und einer Lithiumhydrid-Suspension wurden etwa 6 Liter Diborangas entwickelt. Beim Einleiten von Diboran in das Tetrahydrofuran zeigten sich nach einigen Minuten "weisse Schleier" in der Lösung, die aber bei weiterem Einleiten von Diboran verschwanden. Möglicherweise handelt es sich um ein Zwischenprodukt [5]. Die Reaktion verlief schwach exotherm. Nach einiger Zeit trübte sich die Lösung, und es schied sich ein dunkelgrauer Niederschlag ab (vgl. Analyse 6a), bei dem es sich um Natriumboranat handelte. Nach etwa 6 Stunden war die Reaktion beendet. Dies erkannte man leicht daran, dass sich aus dem festen und teilweise kristallinen Natriumamalgam metallisches Quecksilber am Boden des Kolbens B abschied. Zur Vervollständigung der Reaktion liess man die Lösung über Nacht stehen, dabei sedimentierte das Natriumboranat. Die klare Lösung wurde zur Bestimmung der Ausbeute und der Reinheit des Natrium-triboranats weiter untersucht.

4) Bestimmung der Ausbeute

1 ml der Lösung verbrauchte
7.51 ml 0.1n HCl und 20.86 ml 0.1n NaOH/Mannit
7.56 ml 0.1n HCl und 20.81 ml 0.1n NaOH/Mannit
Das Verhältnis Natrium : Bor beträgt demnach 1.00 : 2.79. Rechnet man die Titrationswerte von Alkali auf die Gesamtalkalität der Lösung um, so findet man 2.59 g Na bzw. 2.57 g Na. Nach Gleichung (20) sollte man aber nur 2.15 g Na finden, weil insgesamt 4.3 g Natrium eingesetzt wurden. Dieser Natriumüberschuss von 0.44 g muss auf in der NaB_3H_8-Lösung gelöstes Natriumboranat zurückgeführt werden, in Übereinstimmung mit dem zu niedrig gefundenen Na : B-Verhältnis.
Die Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Natrium, ist also quantitativ.

5) Aufarbeitung der klaren Lösung

Um das gelöste Natriumboranat von Natrium-triboranat abzuscheiden, wurde umgelöst, indem man von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel auf Äther über -

ging, weil Natriumboranat in Äther unlöslich ist. Dazu wird die Natrium-triboranat-Lösung in Tetrahydrofuran an der Ölpumpe eingeengt und der Rückstand, ein farbloses Öl, mit Äther aufgenommen. Es bleibt ein in Äther unlöslicher, farbloser Festkörper von Natriumboranat im Kolben zurück (vgl. Analyse 6b). Es wurde festgestellt, dass beim Abziehen von Tetrahydrofuran in den vorgeschalteten Fallen auch höhere Borwasserstoffe nachgewiesen werden konnten. Wie die Umsetzung des Falleninhaltes mit trockenem Ammoniakgas und die Verhältnisanalyse des hieraus gewonnenen Festproduktes zeigte, enthielt das Tetrahydrofuran Triboran, welches als $B_3H_7 \cdot NH_3$ isoliert wurde (vgl. Analyse 6c).

Es scheint sich also bei der Reaktion (20), vielleicht durch den Einsatz zu hoher Natriumkonzentrationen im Amalgam, eine bestimmte Menge Triboran gebildet zu haben. In der erhaltenen, klaren ätherischen Lösung wurde das Verhältnis Natrium zu Bor bestimmt (vgl. Analyse 6d). Es zeigt sich, dass hier auch bei verschiedenen, gleichen Ansätzen das Verhältnis Natrium zu Bor stets 1 zu 3 war. Mit der Hypobromit-Methode (vgl. Analyse 6e) wurde der Redoxwert für Natrium-triboranat-8 bestimmt, d.h. die Zahl der B-H- und B-B-Bindungen ermittelt. Er betrug im Mittel 8.94 (theor. 9.0), wie man für ein $B_3H_8^-$-Anion erwarten sollte. Die ätherische Lösung enthielt also Natrium-triboranat-8.

6) Analysen

6a)

Einwaage: 53.6 mg Substanz

Na: 14.17 ml 0.1n HCl = 60.76 % Na gef.; 60.76 % Na ber.

B: 14.17 ml 0.1n NaOH = 28.59 % B gef.; 28.59 % B ber.

für Natriumboranat.

Es handelte sich also um Natriumboranat. Quecksilber konnte nicht nachgewiesen werden. Die etwas graustichig aussehende Substanz ist vielleicht durch etwas Kohlenstoff (vom Sinarol) verunreinigt, was sich aber bei der Analyse nicht bemerkbar machte, weil die Menge der Verunreinigung zu gering war.

6b)

Einwaage: 68.4 mg Substanz

Na: 18.08 ml 0.1n HCl = 60.76 % Na gef.; 60.76 % Na ber.

B: 18.08 ml 0.1n NaOH = 28.59 % B gef.; 28.59 % B ber.

für Natriumboranat. Es handelte sich einwandfrei um Natriumboranat. Das Produkt war farblos, musste aber wiederholt mit absolutiertem Äther und Tetrahydrofuran gewaschen werden, bis der Geruch nach höheren Borwasserstoffen verschwand.

6c)

Der Falleninhalt, eine THF-Lösung, wurde qualitativ untersucht. Mit konzentrierter Salzsäure entwickelte sich Wasserstoff (Hydridwasserstoff!). Verbrannte man eine geringe Menge der Lösung auf einem Uhrenglas, so beobachtete man eine grüne Flamme (Bor). Um den offensichtlich mit dem Lösungsmittel THF mitgerissenen Borwasserstoff zu identifizieren, wurde trockenes Ammoniakgas in die Lösung eingeleitet. Das ausgefallene Festprodukt wurde abzentrifugiert, mit Äther gewaschen und an der Wasserstrahlpumpe getrocknet. N: 3.2 ml 0.1n HCl; B: 9.6 ml 0.1n NaOH (Bromthymolblau). Bei der Hydrolyse dieses Festkörpers entwickelte sich Wasserstoffgas, und die Lösung reagierte alkalisch. Das Verhältnis N : B war also 1 : 3. Es dürfte sich also das Amminat von Triboran, $B_3H_7.NH_3$, gebildet haben.

6d)

In der ätherischen Lösung wurde folgendes Verhältnis Alkali zu Bor ermittelt:

1 ml Lösung verbrauchte
4.20 ml 0.1n HCl und 13.5 ml 0.1n NaOH, d.h.
Na : B = 1.0 : 3.14.

Bei einem anderen Ansatz wurde für 1 ml ätherischer Lösung im Mittel
6.38 ml 0.1n HCl und 19.8 ml 0.1n NaOH Lösung verbraucht.
Na : B = 1.0 : 3.10.

In einem weiteren Ansatz wurden für 10 ml Lösung verbraucht:
22.5 ml 0.1n HCl und 67.0 ml 0.1n NaOH.
Na : B = 1.0 : 2.9.

Die Analysen wurden folgendermassen durchgeführt:
Das Natrium-triboranat wurde mit einem Überschuss an 0.1n HCl versetzt, bis sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelte. Dann fügte man Bromthymolblau zu und titrierte mit NaOH bis zum Neutralpunkt zurück. Nun wurde mit Mannit versetzt und mit Lauge weiter titriert. Das Verhältnis Natrium zu Bor betrug im Mittel aus den obigen Bestimmungen also 1 : 3.04.

6e)

α) Bestimmung des Alkaligehaltes einer NaB_3H_8-Lösung in Äther

Zuerst wurde der Alkaligehalt der NaB_3H_8-Lösung nach

$$NaB_3H_8 + HCl + 9\,H_2O \longrightarrow 3\,B(OH)_3 + NaCl + 9\,H_2 \qquad (150)$$

bestimmt.

1 ml NaB_3H_8-Lösung in Äther wurde vorgelegt:

0.1n HCl im Überschuss	Verbrauch 0.1n NaOH auf Blau titriert	Differenz 0.1n HCl
50 ml	43.65 ml	6.35 ml
50 ml	43.60 ml	6.40 ml
40 ml	33.59 ml	6.41 ml
40 ml	33.63 ml	6.37 ml

Im Mittel wurden für 1 ml Natrium-triboranat-Lösung 6.38 ml 0.1n HCl-Lösung verbraucht. Die Werte streuen deshalb so stark, weil die bei der Hydrolyse entstandene Borsäure stark puffert.

β) Hypobromit-Methode, Redoxwert

Von dieser Lösung wurde der Redoxwert mit Hilfe der Hypobromit-Methode bestimmt. Nach Gleichung

$$NaB_3H_8 + 9\,NaOBr + H_2O \longrightarrow 3\,B(OH)_3 + NaBr + NaOH \qquad (151)$$

benötigt man 9 Val Natriumhypobromit zur Oxydation von 1 Mol Natrium-triboranat. Zur Bestimmung des Oxydationswertes der Hypobromitlösung [+)] wurden 10 ml NaOBr-Lösung abpipettiert, mit dest. Wasser verdünnt und ein Überschuss von Kaliumjodid zugegeben. Hatte sich alles KJ gelöst, so wurde mit chlorfreier 2n Salzsäure vorsichtig angesäuert. Das abgeschiedene Jod wurde mit Natriumthiosulfat titriert.

10 ml NaOBr-Lösung verbrauchten 169.0 ml 0.1n $Na_2S_2O_3$-Lösung.

Zu 10 ml dieser NaOBr-Lösung wurde 1 ml 0.638n NaB_3H_8-Lösung zugegeben. Man versetzte diese Lösung wieder mit Kaliumjodid und wartete, bis es sich

+) In 2 Liter 2n NaOH-Lösung (carbonatfrei) lässt man einige ml elementares Brom tropfen, schüttelt gut durch und lässt die Lösung in einer braunen Flasche gut verschlossen einige Tage stehen. Vor jeder Bestimmung prüfe man den Oxydationswert.

gelöst hatte. Die Lösung in dem Titrierkolben wurde mit "Tri"/CO_2 solange gekühlt, bis im Kolben alles fest geworden war. Man liess nun langsam verdünnte Salzsäure zutropfen, schüttelte und kühlte immer wieder. Beim Ansäuern darf sich kein Gas entwickeln, sonst ist die Bestimmung wertlos. Es muss sich, wenn genügend Hypobromit vorgelegt wurde, in stark saurer Lösung ebenfalls Jod ausscheiden, das wieder mit Thiosulfat titriert werden kann. Aus der Differenz der Thiosulfat-Bestimmung mit und ohne Reduktionsmittel lässt sich der Verbrauch an Natriumhypobromit berechnen. Die Ergebnisse dieser Titration sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Vorlage NaOBr	Verbrauch 0.1n $S_2O_3^{--}$	Differenz zu 169.0	Verbrauch NaOBr	$Na:OBr^-$ 0.638:x
10 ml	49.20 ml	119.80 ml	7.089 ml	1:9.00
10 ml	47.70 ml	121.30 ml	7.17 ml	1:8.88
10 ml	46.32 ml	122.68 ml	7.26 ml	1:8.78
10 ml	49.40 ml	119.60 ml	7.07 ml	1:9.015
10 ml	46.80 ml	122.2 ml	7.23 ml	1:8.82
8 ml	16.85 ml	118.35 ml	7.01 ml	1:9.11
8 ml	14.95 ml	120.25 ml	7.11 ml	1:8.96

Als Mittelwert für das Verhältnis Na : OBr^- ergibt sich somit 1.00 : 8.94. Für das theoretisch zu erwartende Atomverhältnis Na : B : (8 H^-+B-B) = 1 : 3 : 9 wurde in der ätherischen Lösung 1.00 : 3.14 : 8.94 gefunden.

Ergebnis: Die Darstellung von Natrium-triboranat gelingt in quantitativer Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Natrium im Amalgam.

Versuch 49a: Bestimmung des THF-Gehaltes von NaB_3H_8.

Durchführung: Eine Lösung von Natrium-triboranat in THF wurde am Hochvakuum solange vom Lösungsmittel befreit, bis ein fester, farbloser Rückstand in der Falle zu erkennen war. Die Substanz wurde unter Stickstoff aus der Apparatur genommen und untersucht.

Analyse:
Einwaage: 62.9 mg Substanz
Na: 8.8 ml 0.1n HCl
B: 26.0 ml 0.1n NaOH,
Molverhältnis Na : B = 1.0 : 2.96,

dies entspricht 32.2% Natrium und 44.8% Bor.

Für ein solvatfreies NaB_3H_8 errechnen sich:

36.3% Natrium und 51.2% Bor.

Aus den oben angegebenen Analysen kann man auf ein $NaB_3H_8 \cdot 0.125$ THF schliessen.

3. Reaktionen von Natrium-triboranat-8

Versuch 50

Umsetzung von Lithiumjodid mit Natrium-triboranat in Äther.

Durchführung: Eine ätherische Lösung von Lithiumjodid wurde nach

$$2\ LiH + J_2 \longrightarrow 2\ LiJ + H_2 \qquad (152)$$

durch Zutropfen einer ätherischen Jodlösung zu einer Lithiumhydrid-Suspension in Äther hergestellt. Der Gehalt der farblosen ätherischen Lithiumjodid-Lösung wurde argentometrisch bestimmt und mit der Natrium-triboranat-Lösung in Äther im Molverhältnis 1 : 1 vereinigt gemäss

$$LiJ + NaB_3H_8 \longrightarrow LiB_3H_8 + NaJ. \qquad (119)$$

Bei der Reaktion fiel Natriumjodid, das in Äther unlöslich ist, aus. Es wurde von der schwach gelblichen Lösung abzentrifugiert und zweimal mit absol. Äther gewaschen.

Analyse des NaJ

Einwaage: 139.9 mg Substanz,
Verbrauch: 10.11 ml 0.1n $AgNO_3$.
Dies entspricht 128 mg Natriumjodid, entsprechend einer Reinheit von 91.5%.

In der gelblichen Lösung wurde das Molverhältnis Li : B bestimmt:

Verbrauch: 1.62 ml 0.1n HCl,
4.80 ml 0.1n NaOH.

Li : B = 1.00 : 2.98.

Aus der Lösung konnte durch Abziehen des Lösungsmittels keine feste Substanz, sondern nur ein gelbliches Öl isoliert werden.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Lithiumjodid mit Natrium-triboranat im Molverhältnis 1 : 1 erhält man Natriumjodid und Lithium-triboranat.

Versuch 51

Umsetzung von Natrium-triboranat mit Berylliumchlorid in Äther.

Durchführung: Dieser Versuch wurde nur qualitativ verfolgt. Eine ätherische Natrium-triboranat-Lösung wurde im Überschuss mit einer ätherischen Berylliumchlorid-Lösung umgesetzt. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Er wurde abzentrifugiert, mehrmals mit Äther gewaschen und qualitativ untersucht. Natrium und Chlorid konnten eindeutig nachgewiesen werden. Die klare, farblose ätherische Lösung war chloridfrei. Beim Einengen der Lösung am Wasserstrahlpumpenvakuum blieb ein farbloses, stark hydridaktives Öl zurück. Das Öl enthielt Beryllium, Bor und Hydridwasserstoff.

Ergebnis: Natrium-triboranat und Berylliumchlorid reagieren offenbar zu Natriumchlorid und einem Beryllium-triboranat unbekannter Zusammensetzung.

Versuch 52

Umsetzung von Natrium-triboranat mit Aluminiumchlorid in Äther.

Durchführung: 10 ml einer 0.3675m ätherischen $AlCl_3$-Lösung (3.675 mMol) wurden mit 15.75 ml einer 0.7m Natrium-triboranat-Lösung (13.025 mMol NaB_3H_8) versetzt (Molverhältnis 1 : 3). Hierbei schied sich sofort ein feinkristalliner Niederschlag ab. Dieser wurde abzentrifugiert und die Lösung untersucht. Sie enthielt Chlorid. Bei Zugabe eines weiteren Mols NaB_3H_8 wurde die Lösung chloridfrei. Beim Einengen der Lösung hinterblieb ein schwach gelbliches Öl. Es wurde auf einem Spatel in die Bunsenflamme gehalten: Heftiges Verpuffen mit grüner Flamme.

Analyse der halogenfreien Lösung:

1 ml Lösung verbrauchte für

Bor: 15.8 ml 0.1n NaOH = 1.58 mMol Bor
Aluminium: 2.6 mg Al_2O_3 = 0.137 mMol Al

Al : B = 1.00 : 11.5.

Die Bestimmung der bei der Hydrolyse auftretenden OH^--Ionen ergab keine übereinstimmenden Werte, bedingt durch das starke Abpuffern durch $Al(OH)_3$ und $B(OH)_3$. Das Al:B-Verhältnis und das zur Erzielung einer chloridfreien Lösung erforderliche Molverhältnis $NaB_3H_8 : AlCl_3 = 4 : 1$ entsprechen einer Umsetzung nach

$$4\ NaB_3H_8 + AlCl_3 \longrightarrow Na[Al(B_3H_8)_4] + 3\ NaCl. \qquad (126)$$

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Natrium-triboranat mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis 4 : 1 scheidet sich ein halogenfreies, schwach gelbes Ätheratöl ab, dem sehr wahrscheinlich die Verbindung $Na[Al(B_3H_8)_4]$ zugrundeliegt.

Versuch 53

Konduktometrische Titration von Aluminiumchlorid mit Natrium-triboranat in Äther.

Durchführung: 5 ml einer 0.378m $AlCl_3$-Lösung in Äther (1.89 mMol) wurden mit einer 0.632m NaB_3H_8-Lösung in Äther konduktometrisch titriert.

ml	K	$AlCl_3/NaB_3H_8$	ml	K	$AlCl_3/NaB_3H_8$
0	$5.78 \cdot 10^{-5}$		20	$6.65 \cdot 10^{-6}$	0.1495
1	5.13 "	3.32	21	6.40 "	0.1425
2	5.15 "	1.49	22	6.14 "	0.136
3	4.96 "	0.997	23	6.00 "	0.130
4.1	3.76 "	0.747	24	5.82 "	0.125
5	2.80 "	0.598	25	5.60 "	0.119
6	1.84 "	0.497	26	5.43 "	0.115
7	1.65 "	0.43	27	5.28 "	0.111
8	1.43 "	0.376	28	5.19 "	0.107
9	1.30 "	0.33	29	5.05 "	0.103
10	1.12 "	0.30	30	4.98 "	0.0997
11	1.02 "	0.276	31	4.90 "	0.0965
12	$9.92 \cdot 10^{-6}$	0.25	32	4.78 "	0.0935
13	9.50 "	0.23	33	4.63 "	0.091
14	8.80 "	0.216	34	4.57 "	0.0878
15	8.50 "	0.20	35	4.54 "	0.0855
16	7.89 "	0.187	36	4.38 "	0.0832
17	7.48 "	0.177	40	4.22 "	0.0747
18	7.20 "	0.166	50	3.90 "	0.0597
19	6.88 "	0.1565	55	3.63 "	0.0545

Ergebnis: Bei der konduktometrischen Titration von Aluminium-trichlorid mit Natrium-triboranat (vgl. Abb. 9) treten Knickpunkte beim Molverhältnis 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 4 auf.

Versuch 54

Umsetzung von Natrium-triboranat mit Hydrazinium(1+)- und Hydrazinium(2+)-Salzen.

Durchführung: Hydrazinium(1+)-chlorid $N_2H_4 \cdot HCl$ wurde mit einem Überschuss einer ätherischen Natrium-triboranat-Lösung versetzt und etwa 12 Stunden gerührt. Beim Aufpipettieren der Lösung entwickelte sich sofort Wasserstoffgas. Die Suspension wurde durch Abzentrifugieren vom Unlöslichen geklärt. Die ätherische Lösung war chloridfrei.

Unter gleichen Bedingungen wurde Hydrazinium(2+)-chlorid $N_2H_4 \cdot 2\,HCl$ mit Natrium-triboranat umgesetzt. Die erhaltene ätherische Lösung war ebenfalls chloridfrei. Beide Lösungen enthielten Bor und Hydridwasserstoff. Beim Einengen der Lösungen blieben farblose Ätheratöle zurück. Die Öle rochen widerlich nach "Tiboran" und zersetzten sich an der Luft sofort unter Aufblähen. Sie waren sehr hydrolyseempfindlich. Exakte Analysen stehen noch aus.

Versuch 55

Umsetzung von Natrium-triboranat mit CuCl in Äther.

Durchführung: Zu 3 g Kupfer(I)-chlorid (28.94 mMol) wurden 40 ml einer 0.7m NaB_3H_8-Lösung (28.0 mMol) in Äther zugegeben. Nach 12 Stunden wurde vom Unlöslichen abzentrifugiert und die ätherische Lösung an der Wasserstrahlpumpe eingeengt. Im Kölbchen blieb ein schwach braunes Öl zurück, das durch Kühlen etc. nicht zur Kristallisation zu bringen war. Insgesamt wurde diese Reaktion dreimal angesetzt, weil bei der Durchführung der Analysen immer wieder Schwierigkeiten auftraten, die nicht behoben werden konnten.

Analyse: Auf Grund der qualitativen Analyse waren die Lösungen absolut chloridfrei. Sie enthielten Kupfer, Bor und Hydridwasserstoff.

Die Verhältnisanalyse der klaren Lösung des ersten Ansatzes ergab

Cu: 1.1 ml 0.1n $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.11 mMol Cu,
B: 4.1 ml 0.1n NaOH-Lösung = 0.41 mMol B,
das heisst Cu : B = 1.00 : 3.71.

Dass die hydrolysierte Lösung nicht das geforderte Molverhältnis von 1 : 3 aufwies, kann daran liegen, dass bei der Hydrolyse (blaue, wässrige Lösung) nicht alles Cu^+ in Cu^{++} übergegangen ist. Diese Lösung besass bei 23°C eine spezifische Leitfähigkeit von $2.15 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$.

Die klare Lösung des zweiten Ansatzes wurde stark eingeengt und auf andere Weise analysiert. 1 ml der stark konzentrierten Lösung (ölige Konsistenz) wurde vorsichtig hydrolysiert und mit konz. Salpetersäure angesäuert. Das Kupfer wurde elektrolytisch an der Platin-Elektrode abgeschieden.

15.7599 g Pt-Netz nach der Elektrolyse
15.6848 g Pt-Netz vor der Elektrolyse
0.0750 g Kupfer = 1.18 mMol Cu.

Die zur Boranalyse eingesetzte Probe entzündete sich beim Hydrolysieren und brannte restlos ab. Der dritte Ansatz konnte aus den gleichen Gründen analytisch nicht verwertet werden.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Kupfer(I)-chlorid mit Natrium-triboranat bildet sich möglicherweise ein Kupfer(I)-triboranat.

Versuch 56

Konduktometrische Titration von Zinkbromid mit Natrium-triboranat in Äther.

Durchführung: 5 ml einer 1.16m Zinkbromidlösung in Äther (5.8 mMol $ZnBr_2$) wurden in die Leitfähigkeitsmesszelle pipettiert. Mit einer 0.632m Natrium-triboranatlösung in Äther wurde konduktometrisch titriert.

ml	κ	$ZnBr_2/NaB_3H_8$	ml	κ	$ZnBr_2/NaB_3H_8$
0	$3.02 \cdot 10^{-5}$		12	$5.15 \cdot 10^{-4}$	0.786
1	$0.95 \cdot 10^{-5}$	9.19	13	4.95 "	0.726
2	1.18 "	4.66	14	4.62 "	0.672
3	1.25 "	3.11	16	4.20 "	0.588
4	1.25 "	2.315	17	4.10 "	0.553
5	1.15 "	1.85	18	3.65 "	0.526
6	1.12 "	1.538	19	3.68 "	0.498
7	1.10 "	1.33	20	3.61 "	0.473
8	$9.00 \cdot 10^{-4}$	1.165	25	3.35 "	0.378
9	7.00 "	1.045	30	4.70 "	0.314
10	6.20 "	0.945	35	6.00 "	0.268
11	5.52 "	0.86	38	6.48 "	0.247

Ergebnis: Bei der konduktometrischen Titration von Zinkbromid mit Natrium-triboranat (vgl. Abb. 10, Seite 69) zeigen sich Knickpunkte bei den Molverhältnissen 1 : 1 und 1 : 3.

Versuch 56a

Umsetzung von Natrium-triboranat mit Zinkbromid in Äther.

Durchführung: 10 ml einer 1.16m Zinkbromidlösung in Äther (11.6 mMol) wurden mit 40 ml einer 0.632m Natrium-triboranat-Lösung in Äther (25.3 mMol) umgesetzt. Es bildete sich sofort ein feinkristalliner Niederschlag. Er wurde abzentrifugiert und die klare Lösung untersucht. Sie enthielt Bromid. Zu dieser Lösung wurden weitere 15 ml ätherischer Natrium-triboranat-Lösung (9.48 mMol) gegeben. Der Niederschlag bildete sich langsamer als vorher. Nach 24stündigem Stehen wurde abzentrifugiert und die klare Lösung untersucht. Sie enthielt kein Bromid. Beim Einengen dieser Lösung bildete sich ein farbloses Ätheratöl. Exakte Analysen hierfür stehen noch aus.

4. Verdrängungsreaktionen

Versuch 57 Umsetzung von Lithiumboranat mit einer Triboranlösung in Äther.

Durchführung: Wie schon im Versuch 49 erwähnt, lässt sich das Ätherat des Triborans aus ätherischen NaB_3H_8-Lösungen abziehen. Dies gelingt besonders gut, wenn diese Lösungen schon längere Zeit aufbewahrt worden sind. Eine so gewonnene, klare Lösung von Triboran in Äther (mit NH_3 identifiziert!) wurde mit einer ätherischen Lithiumboranatlösung versetzt. Es trat sofort Gelbfärbung ein, wie sie für die Salzbildung bei höheren Borwasserstoffen typisch ist. Beim Abziehen des Äthers konnte Diboran durch Reaktion mit Ammoniak bei -80^0 nachgewiesen werden. N : B = 1 : 1. Der schwach gelbliche Rückstand zeigte ein Verhältnis Lithium : Bor = 1 : 3.

Ergebnis: Lithiumboranat und Triboran-ätherat reagieren zu Lithium-triboranat und Diboran.

Versuch 58 Umsetzung von Dekaboran mit Natrium-triboranat in Äther.

Durchführung: Dekaboran wurde im Überschuss zu einer Natrium-triboranat-Lösung in Äther gegeben. Das Dekaboran löste sich im Äther und ergab unter Wasserstoffentwicklung eine kräftige Gelbfärbung der ätherischen Lösung. Beim Abziehen des Äthers hinterblieb eine gelbe krustige Masse. Im Äther liess sich Triboran durch Reaktion mit Ammoniak nachweisen. N : B = 1 : 3.

Ergebnis: Dekaboran und Natrium-triboranat reagieren zu einem Natriumsalz des Dekaborans und dem Ätherat von Triboran B_3H_7.

5. Reaktionen von Dekaboran

a) Reinigung und Bestimmung von Dekaboran-14

Dekaboran erhält man üblicherweise durch Pyrolyse von Diboran. Das uns zur Verfügung stehende Dekaboran war stark verunreinigt.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in eine Schlenkfalle gefüllt, die oben mit einem Kühlfinger versehen war. Das Dekaboran sublimierte in schönen Nadeln an den Kühlfinger. Der Rückstand bestand aus einer schwach gelblichen Substanz, die stark nach höheren Boranen roch.
Der Schmelzpunkt von Dekaboran lag zwischen 99° und 100°C.

Vorversuche: Dekaboran löst sich schlecht in Wasser, auch nicht in der Wärme. In wässrig-alkalischen Lösungen löst es sich gut, in sauren schlecht. Mit konzentrierter Salpetersäure entwickeln sich beim Aufkochen nitrose Gase. Erwärmt man Dekaboran mit konzentrierter Schwefelsäure nur kurze Zeit, so sublimiert es an die kühleren Gefässteile. Erst nach längerem Kochen entwickelt sich SO_2. Von 30proz. H_2O_2 wird Dekaboran nicht angegriffen, weil es nicht benetzt wird. Wir haben zuerst versucht, Dekaboran in der WURTZSCHMITT-Bombe aufzuschliessen. Nachdem aber Dekaboran von wässriger Natronlauge gelöst wird, haben wir dann versucht, Dekaboran in alkalischer Lösung mit Perhydrol zu oxydieren. Dies scheint auch die einfachste und beste Methode zur quantitativen Borbestimmung in Dekaboran zu sein. Der Hydridwert kann durch Töplern oder sonstige Methoden zur Bestimmung des sich entwickelnden Wasserstoffgases nicht gemessen werden, weil keine Mineralsäure imstande ist, den Hydridwasserstoff des Dekaborans quantitativ freizusetzen. Wir haben deshalb versucht, den Hydridwasserstoff auf indirektem Wege aufzufinden.

Borbestimmung:

Für diese Bestimmung hat sich folgende Vorschrift bewährt:
10-20 mg Dekaboran werden in genau 5 oder 10 ml 2n NaOH und dest. Wasser gelöst. Man gibt 10 Tropfen 30proz. H_2O_2 zu und verkocht den Überschuss. Daraufhin wird mit 2n H_2SO_4 gegen Methylrot neutralisiert. Hat man nun soviel 2n H_2SO_4 zugegeben, bis der Indikator deutlich nach Rot umgeschlagen hat, so titriert man das Methylrot mit 0.1n NaOH auf eindeutig Gelb zurück. Nun werden 10 Tropfen Phenolphthalein und Mannit zugegeben. Die entstehende Mannito-Borsäure wird mit 0.1n NaOH titriert. Bei dieser Titration schlägt zuerst das Methylrot nach Hellgelb um. Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn das Phenolphthalein einen deutlich erkennbaren orangenen Farbton annimmt.

Analysenergebnisse:

Einwaage $B_{10}H_{14}$ mg	ml 0.1n NaOH	% B gef.	% B theor.	Rel.%
15.5	12.8	89.35	88.47	100.7
11.5	9.25	87.03	88.47	98.6
20.3	16.45	87.70	88.47	98.8
16.0	13.15	88.93	88.47	100.2

Im Mittel wurden 88.12% Bor gefunden. Dies stimmt mit dem theoretischen Borwert für Dekaboran (88.47%) recht gut überein.

Hydridbestimmung

Der Hydridwert kann beim Dekaboran durch gewöhnliche Hydrolyse bei Raumtemperatur nicht bestimmt werden, weil die Verbindung zu stabil ist. So haben wir versucht, Dekaboran mit der Hypobromit-Methode zu bestimmen. Der Redoxwert des Dekaborans wird dabei ermittelt. Die mit der Hypobromit-Methode durchgeführten Analysen ergaben beim Dekaboran keine befriedigenden Ergebnisse. Nur 75% des eingewogenen Dekaborans wurden analytisch bestimmt. Von der Angabe dieser analytischen Daten wird deshalb abgesehen.

b) Reaktionen von Dekaboran

Versuch 59

Umsetzung von Lithiumhydrid mit Dekaboran in Äther.

Durchführung: Eine ätherische Lithiumhydrid-Suspension wurde mit 122.2 mg (1.0 mMol) Dekaboran versetzt. Es entwickelten sich 22.4 ml (1.0 mMol) Wasserstoffgas. Die gelbe ätherische Lösung wurde vom überschüssigen Lithiumhydrid abzentrifugiert und die Lösung analysiert. Beim Einengen der Lösung an der Wasserstrahlpumpe verblieb ein gelber, amorpher Rückstand.

Analyse: Die Hypobromit-Methode versagte auch in diesem Falle, weil sich die Substanz mit Wasser sofort zersetzt. Die Verhältnisanalyse Alkali : Bor lieferte wegen der beträchtlichen Säurestärke des Dekaborans, die bei der Hydrolyse allerdings nur teilweise zurückgebildet wird, nur ungenaue Werte. Trotzdem ergab sich ein Verhältnis Li : B von annähernd 1 : 10.

Analyse der gelben Lösung:

Li: 0.16 ml 0.1n HCl

B: 1.41 ml 0.1n NaOH

Li : B = 1.0 : 8.8.

Ergebnis: Die Umsetzung von Lithiumhydrid mit Dekaboran führt wahrscheinlich zum Lithiumsalz von Dekaboran $LiB_{10}H_{13}$.

Versuch 60

Umsetzung von Natriumhydrid mit Dekaboran in Äther.

Durchführung: Eine ätherische Natriumhydrid-Suspension wurde mit 122.2 mg (1.0 mMol) Dekaboran umgesetzt. In der BUNTE-Bürette wurden 22.4 ml (korrigiert auf Normalbeding.) (1.0 mMol) Wasserstoffgas gemessen. Vom überschüssigen Natriumhydrid wurde abzentrifugiert und die ätherische Lösung im Vakuum eingeengt. Der Rückstand war gelb und amorph.

Verhältnisanalyse: Eine nicht abgewogene verbrauchte für
Na: 0.13 ml 0.1n HCl
B: 1.05 ml 0.1n NaOH,

$$Na : B = 1.0 : 8.08.$$

Ergebnis: Die Umsetzung von Natriumhydrid mit Dekaboran führt wahrscheinlich zum Natriumsalz von Dekaboran $NaB_{10}H_{13}$.

Versuch 61

Umsetzung von Lithiumboranat mit Dekaboran in Äther.

Durchführung: 275.5 mg (2.08 mMol) Dekaboran wurden in 5 ml Äther gelöst, mit flüssiger Luft in einer Falle eingefroren und mit 3 ml einer 1.1m Lithiumboranatlösung versetzt. Die Umsetzung wurde im Hochvakuum vorgenommen. Die ätherische Lösung färbte sich gelb. Es bildete sich unter Gasentwicklung ein Niederschlag. Das nicht auskondensierbare Gas - vermutlich Wasserstoff - wurde manometrisch gemessen: 2.43 mMol. Anschliessend wurden im Hochvakuum Diboran und Äther in eine Falle abdestilliert, das Diboran mit Wasser zersetzt und die entstandene Borsäure titriert. Als Indikator diente Bromthymolblau. Es wurden 10.58 ml 0.1n NaOH verbraucht, was 1.058 mMol Bor entspricht. Theoretisch sollte man etwa die doppelte Menge Bor finden. Wahrscheinlich ist, dass sich schon etwas Diboran mit dem Wasserstoff verflüchtigte, was mit dem zu hoch gefundenen Wasserstoffwert übereinstimmen würde. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene Rückstand, bestand aus einer hellgelben, plastischen Masse.

In einem zweiten Ansatz wurde die Umsetzung in Tetrahydrofuran, jedoch nicht mehr im Vakuum durchgeführt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb ein

gelbes hygroskopisches Öl zurück. Das Öl wurde eingewogen, mit Wasser hydrolysiert und das Lithium sodann quantitativ an einer Quecksilber-Kathode abgeschieden. Das Amalgam wurde von der Lösung getrennt und mit vorgelegter 0.1n Salzsäure hydrolysiert. Mit 0.1n NaOH wurde bis zum Neutralpunkt zurücktitriert.

Einwaage: 29.8 mg Öl.

1.1 ml 0.1n HCl verbraucht.

$$\frac{6.94 \cdot 1.1 \cdot 100}{29.8} = 2.56\% \text{ Li.}$$

Für ein $Li[B_{10}H_{13}] \cdot 2$ THF (Mol.-Gew. = 276.1) ergibt sich 2.5% Li.

Ergebnis: Die Umsetzung von Lithiumboranat mit Dekaboran in Äther oder THF führt zu einem Lithiumdekaboranat unter Entwicklung von Wasserstoff und Diboran.

Versuch 62

Umsetzung von Dekaboran mit Lithiumalanat in Äther.

Durchführung: Dekaboran wurde in Äther gelöst und mit einem Überschuss einer ätherischen Lithiumalanatlösung versetzt. Es schied sich sofort ein schwach gelbliches Öl ab. Der Wasserstoff, der bei dieser Reaktion entstand, wurde gemessen. Zur Einwaage Dekaboran wurden pro Mol Dekaboran 2 Mol Wasserstoffgas bestimmt. Deshalb vermuteten wir, dass das stark hydridaktive, schwach gelbliche Ätheratöl das Lithium-di-dekaboranato-di-hydrido-alanat sei. Wegen der grossen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit konnte eine Hypobromit-Bestimmung von diesem Öl nicht durchgeführt werden.

Analyse:

1) Aluminium

4 Proben von je 0.2 ml des Öles wurden hydrolysiert und das Aluminium bei $p_H = 4$ mit Titriplex III und gegen Chromazurol S titriert.

0.62 ml 0.1m ÄDTE
0.61 ml 0.1m ÄDTE
0.68 ml 0.1m ÄDTE
0.63 ml 0.1m ÄDTE

0.624 ml 0.1m ÄDTE / 0.2 ml Öl

2) Bor

0.2 ml des Öles wurden hydrolysiert und mit 10 ml 2n NaOH versetzt. Darauf setzte man 20proz. H_2O_2 zu, um alle B-B-Bindungen aufzuoxydieren. Das überschüssige Peroxid wurde verkocht und die Lösung mit 10 ml 2n Säure neutralisiert. Nun wurde Phenolphthalein und dann Mannit im Überschuss zugegeben. Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn das zur Neutralisation zugegebene Methylrot ein Hellgelb und einige Tropfen weiter das Phenolphthalein eine deutlich orangene Farbe liefert.

12.60 ml 0.1n NaOH
12.40 ml 0.1n NaOH
12.20 ml 0.1n NaOH
12.75 ml 0.1n NaOH

12.44 ml 0.1n NaOH / 0.2 ml Öl

3) Lithium

Die Bestimmung ist an und für sich die einfachste, weil man die bei der Hydrolyse entstandene Base LiOH nur mit eingestellter Säure zu titrieren braucht. Trotzdem ist diese Bestimmung mit dem relativ grössten Faktor behaftet, weil die bei der Hydrolyse entstandene Borsäure und das Dekaboran die acidimetrische Bestimmung stören, weshalb die Alkaliwerte stets zu niedrig liegen. 0.2 ml des Öles wurden hydrolysiert und die entstandene Base mit 0.1n Säure titriert.

0.45 ml 0.1n H_2SO_4
0.44 ml 0.1n H_2SO_4
0.435 ml 0.1n H_2SO_4
0.452 ml 0.1n H_2SO_4

0.444 ml 0.1n H_2SO_4 / 0.2 ml Öl.

Aus der durchgeführten Analyse folgt im Mittel folgendes Molverhältnis:

$$Li : Al : B = 0.71 : 1.00 : 20.05.$$

Ergebnis: Auf Grund der Verhältnisanalyse und der Wasserstoffmenge, die sich bei der Umsetzung von Dekaboran mit Lithiumalanat bildet, hat sich ein Komplexsalz der Zusammensetzung $Li[AlH_2(B_{10}H_{13})_2]$ gebildet, das als Ätheratöl bei der Umsetzung von Lithiumalanat mit Dekaboran in Äther anfällt.

D. Zusammenfassung

1. Reines Zinkboranat $Zn(BH_4)_2$ erhält man durch Einwirkung von Diboran B_2H_6 auf reines Zinkmethoxid $Zn(OMe)_2$ in Gegenwart eines Äthers. Reines Zinkmethoxid ist durch Umsetzung von wasserfreiem Methanol MeOH mit Zinkdiäthyl $ZnÄt_2$ darstellbar.
2. Versuche zur Darstellung des Zinkboranats $Zn(BH_4)_2$ durch doppelte Umsetzung der Zinkhalogenide ZnX_2 mit Natrium- oder Kaliumboranat MBH_4 führen nur im Falle des Kaliumboranats, in Gegenwart von Tetrahydrofuran, zu einem leidlich reinen Zinkboranat. In Äther bildet sich dagegen der von P.HAGENMULLER und M.RAULT [19] beschriebene Komplex $2\ KBH_4 \cdot 3\ Zn(BH_4)_2$, dem wir die Struktur $K_2[Zn_3(BH_4)_8]$ zuschreiben.
3. Zinkboranat konnte in Form des kristallinen Di-tetrahydrofuranats $Zn(BH_4)_2 \cdot 2\ THF$ und des öligen Mono-ätherats $Zn(BH_4)_2 \cdot OÄt_2$ isoliert werden.
4. Bei Einwirkung von Aminen auf Zinkboranat wird der gebundene Äther durch das Amin verdrängt. Auf diese Weise wurden die kristallinen Verbindungen $[Py_2Zn(BH_4)_2]$, $[(Me_3N)_2Zn(BH_4)_2]$, $[Zn(MeNH_2)_4](BH_4)_2$, $[Zn(NH_3)_4](BH_4)_2$ und $[Zn(N_2H_4)_3](BH_4)_2$ erstmals dargestellt.
5. Im Prinzip analoge Amin-Addukte erhält man bei der Reaktion der Amine mit den Zinkhalogeniden $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ und ZnJ_2. Die zum Teil erstmals dargestellten Verbindungen sind kristallin und stabil. Sie sind offensichtlich mit den entsprechenden Boranaten isotyp. Die Boranatgruppe lässt sich auf Grund vergleichender Betrachtungen zwischen Chlorid und Bromid einreihen.
6. Mit den Alkali- und Erdalkaliboranaten reagiert Zinkboranat zu den Verbindungen $Na[Zn(BH_4)_3]$, $K_2[Zn_3(BH_4)_8]$ und $Ba[Zn_3(BH_4)_8]$.
7. Auf Grund der Verdünnungsfunktion der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich für den Ionenbildungsmechanismus des Zinkboranats und der Komplexe $Li[Zn(BH_4)_3]$ und $Li_2[Zn(BH_4)_4]$, dass 2 Moleküle zur Ionenpaarbildung beitragen.
8. Auf Grund von Überführungsversuchen an $Li_2[Zn(BH_4)_4]$ konnte der anionische Wanderungssinn des Zinks nachgewiesen und die Formulierung der Verbindung als Boranatozinkat gesichert werden.
9. Die autokomplexe Natur des Zinkboranats liess sich durch Überführungsversuche sichern. Die Verbindung ist damit den Zinkhalogeniden zur Seite zu stellen.

10. Für die Bindung der Boranatgruppe an das Zentralatom Zink im Zinkboranat und in den Boranato-zinkaten werden einfache Hydridwasserstoffbrücken diskutiert.
11. Reines Cadmiumboranat $Cd(BH_4)_2$ erhält man durch Einwirkung von Diboran B_2H_6 auf reines Cadmium-methoxid $Cd(OMe)_2$ in Gegenwart von Tetrahydrofuran. Reines Cadmium-methoxid lässt sich aus Dimethyl-cadmium $CdMe_2$ und wasserfreiem Methanol MeOH darstellen.
12. Die Darstellung von Cadmiumboranat $Cd(BH_4)_2$ gelingt nicht durch doppelte Umsetzung der Cadmiumhalogenide CdX_2 mit Lithium- oder Natriumboranat MBH_4. Setzt man diese Alkaliboranate im Überschuss in diese Reaktionen ein, so bilden sich Boranato-cadmiate.
13. Cadmiumboranat wurde in Form des kristallinen Mono-tetrahydrofuranats $Cd(BH_4)_2 \cdot THF$ isoliert.
14. Amine, wie Pyridin und Ammoniak, verdrängen das an das Cadmiumboranat gebundene Tetrahydrofuran. Dadurch konnten Aminate des Cadmiumboranats wie $[CdPy_3][BH_4]_2$ und $[Cd(NH_3)_3][BH_4]_2$ dargestellt werden.
15. Wie beim Zinkboranat gezeigt, ist auch beim Cadmiumboranat die Boranatgruppe mit der Halogenidgruppe vergleichbar. Die schlechte Löslichkeit von $CdCl_2$ und $CdBr_2$ in Äther oder Tetrahydrofuran lässt aber nur einen Vergleich zwischen Cadmiumboranat und Cadmiumjodid zu. Die Darstellung von Aminaten und eines Tetrahydrofuranats, wie $CdJ_2 \cdot THF$, $CdJ_2 \cdot 3Py$ und $CdJ_2 \cdot 6NH_3$, bestätigen den Vergleich CdJ_2-$Cd(BH_4)_2$ auch hinsichtlich der Koordinationstendenz.
16. Cadmiumboranat reagiert mit Lithium- und Natriumboranat zu $Li[Cd(BH_4)_3]$ und $Na[Cd(BH_4)_3]$.
17. Die Bestimmung der Wanderungsrichtung von Cadmium, bei einer Lösung von $Na[Cd(BH_4)_3]$ zeigt, dass Cadmium anodisch wandert. Damit ist die komplexe Schreibweise und die Formulierung dieser Verbindung als Boranatocadmiat gesichert.
18. Aus der Verdünnungsfunktion der elektrischen Leitfähigkeit einer reinen Cadmiumboranatlösung in Tetrahydrofuran lässt sich ein autokomplexes Verhalten für Cadmiumboranat nachweisen, das allerdings schon von einer beginnenden Dissoziation in Ionen überlagert ist.
19. Natrium-triboranat NaB_3H_8 konnte in guter Ausbeute und auf einfache Weise aus Natriumamalgam und Diboran in Gegenwart von Tetrahydrofuran hergestellt werden. Durch oxydative Spaltung der Bor-Bor-Bindung mit Perhydrol im alkalischen Medium konnte der Borwert und mit der "Hypobromit-Methode"

der Hydridwert indirekt bestimmt werden. Natrium-triboranat konnte als festes $NaB_3H_8 \cdot 0.125\,THF$ isoliert werden.

20. Die doppelte Umsetzung von Natrium-triboranat NaB_3H_8 mit Metallhalogeniden führt zu Metall-triboranaten oder komplexen Metall-triboranaten. Die als Ätherate vorliegenden Verbindungen LiB_3H_8, $Na[Al(B_3H_8)_4]$ und $Na[Zn(B_3H_8)_3]$ wurden erstmals dargestellt. Triboranate von Beryllium und Kupfer wurden ebenfalls dargestellt, jedoch stehen für diese Verbindungen exakte Analysen noch aus; desgleichen für die Verbindungen $B_3H_7 \cdot N_2H_4$ und $B_3H_7 \cdot N_2H_4 \cdot B_3H_7$.
21. Höhere Borine verdrängen niedere Borine aus deren Salzen. Es entstehen dabei Salze von höheren Borwasserstoffen und der freie, niedere Borwasserstoff. Enthält der freigemachte Borwasserstoff eine Elektronenlücke am Boratom, so wird sie durch Wasserstoffbrückenbindungen (B_2H_6) oder durch Addition von Äthern ($B_3H_7 \cdot R_2O$) abgesättigt. Die Reaktionen $LiBH_4 / B_3H_7$ und $NaB_3H_8 / B_{10}H_{14}$ veranschaulichen dies.
22. Dekaboran $B_{10}H_{14}$ reagiert mit Lithiumhydrid und Natriumhydrid zu Lithium- und Natriumdekaboranat $MB_{10}H_{13}$ unter Wasserstoffentwicklung.
23. Lithiumboranat $LiBH_4$ und Dekaboran $B_{10}H_{14}$ reagieren zu Lithiumdekaboranat $LiB_{10}H_{13}$ unter Entwicklung von Wasserstoff und Diboran.
24. Lithiumalanat $LiAlH_4$ und Dekaboran $B_{10}H_{14}$ reagieren in Äther zu einem Ätheratöl, das die Formel $Li[AlH_2(B_{10}H_{13})_2]$ besitzt.

E. Literaturübersicht

1) H.NÖTH	unveröffentlicht
2) E.WIBERG u. W.HENLE	Z.Naturforsch. 7b, 579 (1952)
3) E.WIBERG u. O.KLEJNOT	Diplomarbeit, Univ. München 1953
	Dissertation, Univ. München 1955
4) E.WIBERG u. L.P.WINTER	Diplomarbeit, Univ. München 1959
5) W.V.HOUGH, L.J.EDWARDS A.D.McELROY	J.Amer.chem.Soc. 80, 1828 (1958)
6) G.W.SCHAEFFER	Abstracts of Papers 131, Meeting Am.Chem.Soc. Miami, Fla., p. 3 R (1957)
7) M.F.HAWTHORNE	J.Amer.chem.Soc. 80, 3480 (1958) J.Amer.chem.Soc. 82, 1825 (1960)
8) R.W.PARRY u. L.J.EDWARDS	J.Amer.chem.Soc. 81, 3554 (1959)
9) G.KODAMA, R.W.PARRY u. J.C.CARTER	J.Amer.chem.Soc. 81, 3534 (1959)
10) A.STOCK u. E.KUSS	Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 789 (1923)
A.STOCK u. E.POHLAND	Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 2210 (1926)
A.STOCK u. H.LAUDENKLOS	Z.anorg.allgem.Chem. 228, 178 (1936)
11) G.A.GUTER u. G.W.SCHAEFFER	J.Amer.chem.Soc. 78, 3546 (1956)
12) A.STOCK	"Hydrides of Boron and Silicon" The Cayuga Press Ithaca New York (1933)
13) E.WIBERG u. L.P.WINTER	unveröffentlicht
14) L.J.EDWARDS, W.V.HOUGH u. M.D.FORD	Abstracts of Papers, 16.IUPAC-Kongress, Paris 1957, I, 158
15) B.M.GRAYBILL, J.K.RUFF M.F.HAWTHORNE	J.Amer.chem.Soc. 83, 2669 (1961)
16) R.J.F.PALCHAK, J.H.NORMAN R.E.WILLIAMS	J.Amer.chem.Soc. 83, 3380 (1961)
17) B.SIEGEL et al.	J.Amer.chem.Soc. 80, 4523 (1958)
18) E.WIBERG u. O.KLEJNOT	unveröffentlicht
19) P.HAGENMULLER u. M.RAULT	C.R.hebd.Seances Acad.Sci. 248, 2758 (1959)
20) G.D.BARBARAS et al. u. H.J.SCHLESINGER	J.Amer.chem.Soc. 73, 4585 (1951)
21) A.BUTLEROW	C.1864, 403; Jahresber. 1864,467
22) P.STREBEL	Privatmitteilung
23) H.BEYER	Diplomarbeit, Univ. München 1958
24) G.B.BARROW, R.H.KRÜGER u. F.BASOLO	J.Inorg.Nucl.Chem. 2, 340 (1956)

25) L.PAULING — "The Nature of the chemical Bond," 3.Aufl. S.93, Cornell University Press 1960

26) G.N.SCHRAUZER — Naturwiss. 42, 43 u. 438 (1955)

27) R.J.MEYER u. E.H.PIETSCH — GMELINs Handbuch der anorgan. Chemie, System Nr. 32, Erg.Band "Zink", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 874, 890, 900 ff.

28) H.H.ROWLEY u. R.B.ANDERSON — J.Amer.chem.Soc. 63, 1908 (1941)

29) H.H.ROWLEY u. F.V.OLSON — J.Amer.chem.Soc. 61, 1949 (1939)

30) J.D'ANS u. E.LAX — "Taschenbuch für Chemiker und Physiker", 2.Aufl., S. 1080, 1081, Springer Verlag 1949

31) W.HIEBER u. H.APPEL — Z.anorg.Chem. 196, 193-212 (1931)

32) C.H.McGILLAVY u. J.M.BIJOUET — Z.Krist. 94, 231 (1956)

33) H.NÖTH — Z.Angew.Chem. 73, 380 (1961)

34) G.N.SCHRAUZER — Dissertation, Univ.München 1956

35) R.M.FUOSS — J.Amer.chem.Soc. 57, 2604 (1935)

36) W.STROHMEIER — Z.Elektrochem. 60, 396 (1956)

37) W.NERNST u. K.MOERS — Z.Elektrochem. 26, 323 (1920)
Z.Anorg.Chem. 113, 179 (1920)

38) W.HITTORF — Pogg.Ann. 106, 552 (1859)
Pogg.Ann. 106, 338, 513 (1859)

39) G.KORTÜM — Lehrbuch der Elektrochemie, 2.Auflage, Verlag Chemie (1957), S. 28 und 211.

40) W.HITTORF — Pogg.Ann. 89, 177 (1853)
Pogg.Ann. 98, 1 (1856)

41) D.A.McINNES u. T.B.BRIGHTON — J.Amer.chem.Soc. 47, 994 (1925)

42) R.H.STOKES u. B.J.LEVIEN — J.Amer.chem.Soc. 68, 333 (1946)

43) G.KORTÜM u. A.WELLER — Z.Naturforsch. 5a, 590 (1950)

44) R.H.STOKES u. B.J.LEVIEN — J.Amer.chem.Soc. 68, 1852 (1946)

45) R.G.BATES u. W.V.VOSBURGH — J.Amer.chem.Soc. 60, 137 (1938)

46) L.G.SILLEN — Acta chim.scand. 3, 539 (1949)

47) E.WIBERG u. W.GÖSELE — Diplomarbeit, Univ.München 1953

48) R.A.OGG u. J.D.RAY — Discuss.FARADAY Soc. 19, 239 (1955)

49) J.Y.BEACH u. S.H.BAUER — J.Amer.chem.Soc. 62, 3440 (1940)

50) E.WIBERG u. W.HENLE — Z.Naturforsch. 7b, 582 (1952)

51) R.J.MEYER u. E.H.PIETSCH — GMELINs Handbuch der anorgan.Chemie, System Nr. 33, Band Cadmium, Verlag Chemie, Weinheim Bergstr.

52) J.S.KASPER, L.V.McCARTY A.E.NEWKIRK — J.Amer.chem.Soc. 71, 2583 (1949)

53) E.L.MUETTERTIES — J.Amer.chem.Soc. 83, 2471 (1961)

54) W.N.LIPSCOMB — J.Phys.Chem. 62, 381 (1958)

55) M.F.HAWTHORNE u. J.J.MILLER — J.Amer.chem.Soc. 80, 754 (1958)

56) B.M.GRAYBILL u. M.F.HAWTHORNE — J.Amer.chem.Soc. 83, 2673 (1961)

R.SCHAEFFER — J.Amer.chem.Soc. 79, 2726 (1957)

R.H.SCHAEFFER et al. — Abstracts, 134 th Meeting of American Chemical Society p. 23 N, Chicago, Ill. Sept. 1958

57) A.L.PITOCHELLI u. M.F.HAWTHORNE — J.Amer.chem.Soc. 82, 3228 (1960)

58) N.NÖTH u. P.FRITZ — unveröffentlicht

59) H.C.BROWN, P.F.STEHLE P.A.TIERNEY — J.Amer.chem.Soc. 79, 2020 (1957)

60) H.BOCK — Z.anorg.allgem.Chem. 293, 264 (1958)

H.BOCK u. G.RUDOLPH — Z.anorg.allgem.Chem. 311, 117 (1961)

61) F.KOHLRAUSCH — Praktische Physik, Band 2, 20.Auflage, B.G.Teubner Verlag Stuttgart, S. 258 u. 671 (1956)

62) D.A.McINNES u. M.DOLE — J.Amer.chem.Soc. 53, 1357 (1931)

63) F.KOHLRAUSCH — Praktische Physik, Band 2, 20.Auflage, B.G.Teubner Verlag Stuttgart, S. 54 (1956)

64) W.A.ROTH u. K.SCHEEL — Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, 2.Bd., 5.Auflage Springer Verlag, S. 1102 (1923)

65) W.BEIN — Z.Physik.-Chem. 27, 1 (1898), Wied.Ann. 46, 29 (1892), Z.Physik.Chem. 28, 439 (1898)

66) H.JAHN — Z.Physik.Chem. 37, 673 (1901)

67) A.A.NOYES u. Y.KATO — J.Amer.chem.Soc. 30, 318 (1908)

68) A.A.NOYES u. Y.KATO — J.Amer.chem.Soc. 30, 318 (1908)

69) L.EBERT u. C.TUBANDT — Wien-Harms Handbuch der Exper.Physik XII, I Elektrochemie u. Überführungszahlen, S. 578 (1932)

70) E.KRAUSE — B. 50, 1813 (1917)

E.de MAHLER — ℌ 48, 1964 (1916).

Lebenslauf

Als Sohn des Diplomchemikers Dr.-Ing. Johann Ludwig Winter und seiner Ehefrau Maria, geb. Bachmaier wurde ich am 14.November 1927 in München geboren. Nach dem Besuch der Volksschule an der Wittelsbacherstrasse und 5 Klassen der Oberschule an der Müllerstrasse wurde ich im Jahre 1944 zur deutschen Wehrmacht eingezogen. Nach meiner Entlassung vom Wehrdienst im Jahre 1945 war ich als Dolmetscher für die englische Sprache im Polizeipräsidium München tätig. Das Abitur legte ich im Jahre 1949 an der Ludwigs-Oberrealschule München ab.

Die ersten zwei Semester studierte ich Chemie an der Technischen Hochschule München und setzte dann im Wintersemester 1950/51 mein Studium an der Universität München fort. Wegen der grossen Knappheit an Laborplätzen musste ich während meines Studiums eine Wartezeit von insgesamt 7 Semestern in Kauf nehmen. In den Ferien arbeitete ich als Werkstudent in Münchener Firmen der Elektroindustrie und der chemisch-pharmazeutischen Branche. Das Diplomexamen legte ich im Februar 1958 ab. Im Anschluss daran begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. E. Wiberg mit der Durchführung meiner Diplom- und Doktorarbeit. Seit Januar 1960 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft am anorganisch-chemischen Institut tätig.